

ANNALES  
DE LA  
**SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE**  
DE BRUXELLES

ASSOCIATION SANS BUT LUCRATIF

TOME SOIXANTE-SEPTIÈME, 1953

SÉRIE I

**SCIENCES MATHÉMATIQUES,  
ASTRONOMIQUES ET PHYSIQUES**

DEUXIÈME FASCICULE

17 JUIN 1953



*Publié avec le concours de la Fondation universitaire de Belgique  
et du Gouvernement*

LOUVAIN

**Secrétariat de la Société Scientifique**

11, RUE DES RÉCOLLETS, 11

Chèques postaux 2027.46

1953

Publication trimestrielle. Prix de ce fascicule séparé: 40 frs

# TABLE DE MATIÈRES

---

## AVIS

Les périodiques internationaux de références et de bibliographie sont autorisés à reproduire, moyennant due référence, les résumés que les auteurs placent en tête de leurs travaux dans ces *Annales*.

### PREMIÈRE SECTION : Sciences mathématiques et astronomiques

	PAGES
Sur les intégrales régulières au sens de Fuchs de certains systèmes d'équations différentielles, par M. R. H. Germay .....	69
Sur la résolution des équations par la méthode de Lin, par M. F. Ceschino .....	77
Sur le calcul symbolique à $n$ variables et sur les fonctions hyperbesséliennes, par M. P. Delerue .....	83

### DEUXIÈME SECTION : Sciences physiques et chimiques

Spectre infra-rouge à grande dispersion de $\text{CH}_2\text{D} - \text{CH}_2\text{D}$ , par MM. R. Van Riet, C. Courtoy et M. de Hemptinne .....	105
Spectre infra-rouge à grande dispersion des $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ cis et trans, par MM. J. Charette, C. Courtoy et M. de Hemptinne .....	122
Potential function for the vibrations of $\text{H}_2\text{C} = \text{CBr}_2$ , $\text{HDC} = \text{CBr}_2$ , $\text{D}_2\text{C} = \text{CBr}_2$ , by C. Manneback and A. Rahman .....	140

---

Le prix d'ABONNEMENT aux ANNALES, série I, pour des personnes ne faisant pas partie de la Société scientifique, est fixé comme suit :

en Belgique, au Congo-Belge et au Luxembourg	70 fr.
dans les autres pays	120 fr.



## Sciences Mathématiques et Astronomiques

Sur les intégrales régulières au sens de Fuchs  
de certains systèmes d'équations différentielles

PAR

R. H. GERMAY

§ 1. RAPPEL DE NOTIONS CONNUES. — Considérons l'équation différentielle

$$\frac{d^n y}{dx^n} + \frac{f_1(x)}{x-a} \cdot \frac{d^{n-1} y}{dx^{n-1}} + \frac{f_2(x)}{(x-a)^2} \cdot \frac{d^{n-2} y}{dx^{n-2}} + \dots + \frac{f_{n-1}(x)}{(x-a)^{n-1}} \cdot \frac{dy}{dx} + \frac{f_n(x)}{(x-a)^n} y = 0$$

Les fonctions  $f_1(x), \dots, f_n(x)$  sont holomorphes au point  $a$  et dans son domaine, mais ce point est effectivement un pôle pour tous ou partie des coefficients de

$$\frac{d^{n-1} y}{dx^{n-1}}, \frac{d^{n-2} y}{dx^{n-2}}, \dots, \frac{dy}{dx}, y.$$

Par la théorie classique de Fuchs, on sait que l'on peut toujours construire au moins une intégrale de l'équation différentielle (1) de la forme

$$(2) \quad y = (x-a)^{\theta^*} u(x)$$

Cette intégrale appartient à la famille de solutions dites régulières au sens de Fuchs. Il est uniquement question ici de ce type d'intégrales.

L'exposant  $\theta^*$  est une quantité numérique convenablement choisie.

La fonction  $u(x)$  est holomorphe au point  $a$  et dans son domaine. Elle donne lieu à

$$(3) \quad u(a) \neq 0$$

La quantité  $\theta^*$  et les coefficients  $\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_p, \dots$  du développement

$$(4) \quad u(x) = \gamma_0 + \gamma_1(x-a) + \gamma_2(x-a)^2 + \dots + \gamma_p(x-a)^p + \dots$$

se définissent de la manière suivante.

Les fonctions holomorphes  $f_{\kappa}(x)$  ont dans le domaine de  $a$  les développements

$$(5) \quad f_{\kappa}(x) = a_{\kappa 0} + a_{\kappa 1}(x - a) + a_{\kappa 2}(x - a)^2 + \dots + a_{\kappa p}(x - a)^p + \dots \\ (k = 1, 2, \dots n)$$

Construisons la suite indéfinie de polynômes  $\Phi_j(x)$  de degré  $n - 1$  en  $\theta$

$$(6) \quad \Phi_j(x) = a_{1,j}\theta(\theta - 1)\dots(\theta - n + 2) + a_{2,j}\theta(\theta - 1)\dots(\theta - n + 3) + \dots \\ + a_{n-2,j}\theta(\theta - 1) + a_{n-1,j}\theta + a_{n,j} \\ j = 0, 1, 2, \dots p, \dots)$$

Posons pour abréger

$$(7) \quad F(\theta) = \theta(\theta - 1) \dots (\theta - n + 1) + \Phi_0(\theta)$$

L'équation

$$(8) \quad F(\theta) = 0$$

est l'équation déterminante de l'équation différentielle (1) pour le pôle  $a$ .

On désigne par  $\theta^*$  la racine de cette équation qui possède la plus grande partie réelle. Le terme indépendant  $\gamma_0$  du développement cherché (4) est arbitrairement choisi différent de zéro. Les autres coefficients se calculent de proche en proche par la formule récurrente

$$(9) \quad \gamma_p F(\theta^* + p) + \gamma_{p-1} \Phi_1(\theta^* + p - 1) + \gamma_{p-2} \Phi_2(\theta^* + p - 2) + \dots \\ + \gamma_1 \Phi_{p-1}(\theta^* + 1) + \gamma_0 \Phi_p(\theta^*) = 0$$

Dans le cas où les racines de l'équation déterminante sont distinctes ou ne diffèrent pas entre elles par des nombres entiers, on peut prendre pour  $\theta^*$  l'une quelconque d'entre elles  $\theta_1, \dots \theta_{\kappa}, \dots \theta_n$ .

On obtient alors  $n$  intégrales distinctes de la forme

$$(10) \quad y_{\kappa} = (x - a)^{\theta_{\kappa}} u_{\kappa}(x), \quad (k = 1, \dots n)$$

Les fonctions holomorphes  $u_{\kappa}(x)$  ont les développements

$$(11) \quad u_{\kappa}(x) = \gamma_{\kappa 0} + \gamma_{\kappa 1}(x - a) + \gamma_{\kappa 2}(x - a)^2 + \dots + \gamma_{\kappa p}(x - a)^p + \dots$$

Les termes indépendants  $\gamma_{\kappa 0}$  sont arbitrairement choisis, différents de zéro. Les coefficients  $\gamma_{\kappa p}$  se calculent de proche en proche par la formule récurrente

$$(12) \quad \gamma_{\kappa p} F(\theta_{\kappa} + p) + \gamma_{\kappa p-1} \Phi_1(\theta_{\kappa} + p - 1) + \gamma_{\kappa p-2} \Phi_2(\theta_{\kappa} + p - 2) + \dots \\ + \gamma_{\kappa 1} \Phi_{p-1}(\theta_{\kappa} + 1) + \gamma_{\kappa 0} \Phi_p(\theta_{\kappa}) = 0.$$















$$G_{11}^{(2)}(\theta^*) = \Phi_{11}^{(1)}(\theta^* + 1) \Phi_{11}^{(1)}(\theta^* + 2) + \dots + \Phi_{n1}^{(1)}(\theta^* + 1) \Phi_{1n}^{(1)}(\theta^* + 2) - \Phi_{11}^{(2)}(\theta^* + 2) F(\theta^* + 1)$$

$$G_{n1}^{(2)}(\theta^*) = \Phi_{1n}^{(1)}(\theta^* + 1) \Phi_{11}^{(1)}(\theta^* + 2) + \dots + \Phi_{nn}^{(1)}(\theta^* + 1) \Phi_{1n}^{(1)}(\theta^* + 2) - \Phi_{1n}^{(2)}(\theta^* + 2) F(\theta^* + 1),$$

etc.

Il est à présumer que les coefficients  $\gamma_{\kappa}^{(p)}$  s'expriment dès lors en fonctions rationnelles de la racine  $\theta^*$  de l'équation déterminante, les numérateurs se construisant au moyen de la fonction  $F(\theta)$  et des polynômes  $\Phi$  qu'on en déduit, et les dénominateurs au moyen de la fonction  $F(\theta)$  seulement, le tout rapporté à des arguments convenables.

Admettons les formules

$$(32) \quad \gamma_{\kappa}^{(j)} = \frac{\gamma_1^{(o)} G_{1\kappa}^{(j)}(\theta^*) + \dots + \gamma_n^{(o)} G_{n\kappa}^{(j)}(\theta^*)}{F(\theta^* + 1) F(\theta^* + 2) \dots F(\theta^* + j)}, \quad (j = 1, 2, \dots, p-1),$$

,  $(k = 1, \dots, n)$ .

Remplaçons les coefficients  $\gamma_1^{(p-1)}, \dots, \gamma_n^{(p-1)}, \dots, \gamma_1^{(1)}, \dots, \gamma_n^{(1)}$  par leurs valeurs dans la formule générale (26). Le déterminant du numérateur, développé suivant les éléments de sa première colonne se décompose en  $pn$  déterminants. Les coefficients de  $\gamma_1^{(p-1)}, \dots, \gamma_n^{(p-1)}, \gamma_1^{(p-2)}, \dots, \gamma_n^{(p-2)}, \dots, \gamma_1^{(o)}, \dots, \gamma_n^{(o)}$  sont respectivement

$$\gamma_{11}^{(1)}(\theta^* + p), \dots, \Phi_{1n}^{(1)}(\theta^* + p), \Phi_{11}^{(2)}(\theta^* + p), \dots, \Phi_{1n}^{(2)}(G^* + p), \dots, \Phi_{11}^{(p)}(\theta^* + p), \dots, \Phi_{1n}^{(p)}(\theta^* + p)$$

Réduisons au même dénominateur les fractions que nous avons écrites comme éléments de chaque ligne dans la première colonne du numérateur de  $\gamma_1^{(p)}$ , nous obtenons

$$(33) \quad \gamma_1^{(p)} = \frac{\gamma_1^{(o)} G_{11}^{(p)}(\theta^*) + \dots + \gamma_n^{(o)} G_{n1}^{(p)}(\theta^*)}{F(\theta^* + 1) F(\theta^* + 2) \dots F(\theta^* + p-1) F(\theta^* + p)}$$

Les polynômes  $G_{11}^{(p)}(\theta^*), \dots, G_{n1}^{(p)}(\theta^*)$  sont liés aux précédents par les formules récurrentes

$$-G_{11}^{(p)}(\theta^*) = G_{11}^{(p-1)}(\theta^*) \Phi_{11}^{(1)}(\theta^* + p) + \dots + G_{1n}^{(p-1)}(\theta^*) \Phi_{1n}^{(1)}(\theta^* + p) \\ + \{ G_{11}^{(p-2)}(\theta^*) \Phi_{11}^{(2)}(\theta^* + p) + \dots + G_{1n}^{(p-2)}(\theta^*) \Phi_{1n}^{(2)}(\theta^* + p) \} F(\theta^* + p-1) \\ + \dots \\ + \Phi_{11}^{(p)}(\theta^* + p) F(\theta^* + 1) F(\theta^* + 2) \dots F(\theta^* + p-1)$$

$$-G_{n1}^{(p)}(\theta^*) = G_{n1}^{(p-1)}(\theta^*) \Phi_{11}^{(1)}(\theta^* + p) + \dots + G_{nn}^{(p-1)}(\theta^*) \Phi_{1n}^{(1)}(\theta^* + p) \\ + \{ G_{n1}^{(p-2)}(\theta^*) \Phi_{11}^{(2)}(\theta^* + p) + \dots + G_{nn}^{(p-2)}(\theta^*) \Phi_{1n}^{(2)}(\theta^* + p) \} F(\theta^* + p-1) \\ + \dots \\ + \Phi_{1n}^{(p)}(\theta^* + p) F(\theta^* + 1) F(\theta^* + 2) + \dots F(\theta^* + p-1)$$





# Sur la résolution des équations par la méthode de LIN

PAR

F. CESCHINO

---

L'algorithme donné par LIN [3, I-II] est certainement l'un des plus simples pour extraire les facteurs, linéaires ou non, d'un polynôme, en même temps que l'un des plus faciles à mécaniser. Il a donné lieu à plusieurs travaux ayant pour but soit d'en étudier la convergence [2] soit de le généraliser [1]. Dans cet article, on trouvera une interprétation géométrique du procédé dans le cas d'un facteur linéaire — le cas d'un facteur non linéaire paraissant difficilement se prêter à une telle représentation —, l'extension du procédé de LIN aux équations transcendantes et une étude de l'erreur commise dans son application.

## 1. — Soit

$$f(x) = \sum_{i=0}^n a_i x^{n-i}$$

un polynôme de degré  $n$ , à coefficients  $a_i$  réels;  $\lambda_i$ ,  $i = 1 \dots n$ , ses zéros. Un diviseur linéaire  $x - \beta_1$  arbitraire étant choisi, on effectue la division de  $f(x)$  par  $x - \beta_1$  jusqu'au reste de degré un. Ce reste est ramené, par division du coefficient de  $x$ , à la forme  $x - \beta_2$ , puis ainsi utilisé comme nouveau diviseur. La suite des  $\beta_i$  converge vers l'une des racines réelles de  $f(x) = 0$ , en général la plus petite en module.

$x - \beta_p$  représentant la  $p^{\text{me}}$  itérée,  $\beta_{p+1}$  est donné par la formule :

$$(1) \quad \beta_{p+1} = \frac{\beta_p}{1 - \frac{f(\beta_p)}{f(0)}}$$

facile à vérifier. Il est aisé d'obtenir  $\beta_{p+1}$  par une construction

géométrique si l'on écrit 1) sous la forme :

$$(2) \quad \frac{\beta_{p+1}}{f(0)} = \frac{\beta_p}{f(0) - f(\beta_p)}.$$

On a alors la figure suivante, en supposant par exemple que  $f(0) > 0$  et qu'on se trouve dans le voisinage de la racine de plus petit module :

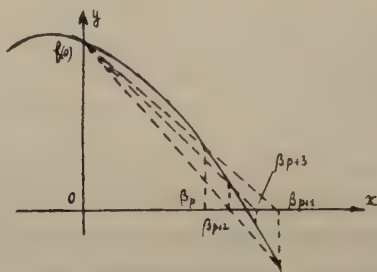


FIG. 1

Cherchons à quelle condition la suite des  $\beta_i$  converge vers l'une des racines  $\lambda_j$  de  $f(x) = 0$ . Soit  $\beta_i = \lambda_j + \varepsilon_i$ ; il vient :

$$\begin{aligned} \lambda_j + \varepsilon_{i+1} &= \frac{\lambda_j + \varepsilon_i}{1 - \frac{f(\lambda_j + \varepsilon_i)}{f(0)}} = (\lambda_j + \varepsilon_i) \left[ 1 - \frac{f(\lambda_j + \varepsilon_i)}{f(0)} \right]^{-1} = \\ &= (\lambda_j + \varepsilon_i) \left( 1 + \frac{f(\lambda_j + \varepsilon_i)}{f(0)} \right) = (\lambda_j + \varepsilon_i) \left[ 1 + \frac{\varepsilon_i f'(\lambda_j)}{f(0)} + O(\varepsilon_i^2) \right] \end{aligned}$$

d'où :

$$\varepsilon_{i+1} = \varepsilon_i \left[ 1 + \frac{\lambda_j f'(\lambda_j)}{f(0)} \right] + O(\varepsilon_i^2).$$

Le procédé d'itération est donc du premier ordre. La convergence est assurée si :

$$(3) \quad \left| 1 + \frac{\lambda_j f'(\lambda_j)}{f(0)} \right| < 1$$

Cette condition se retrouve facilement géométriquement; c'est la condition pour que  $|\varepsilon_{i+1}| < |\varepsilon_i|$ . La tangente à la courbe  $y = f(x)$  menée par le zéro  $\lambda_j$  considéré a pour équation :

$$y = f'(\lambda_j) (x - \lambda_j).$$



Une droite passant par le point  $[O, f(0)]$  et coupant la tangente précédente en un point d'abscisse  $\lambda_j - \varepsilon_i$  et d'ordonnée  $-\varepsilon_i f'(\lambda_j)$  rencontre  $0x$  au point d'abscisse :

$$x = \frac{(\lambda_j - \varepsilon_i)f(0)}{f(0) + \varepsilon_i f'(\lambda_j)}$$

On retrouve la condition (3) en écrivant que :

$$|x - \lambda_j| < |\varepsilon_i|$$

D'après (3), la condition de meilleure convergence est donc :

$$\lambda_j f'(\lambda_j) = -f(0),$$

c'est-à-dire que la tangente en  $\lambda_j$  à la courbe passe par le point  $[0, f(0)]$ . Le procédé devient alors quadratique.

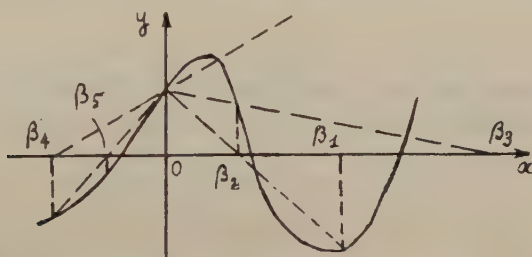


FIG. 2

L'itération représentée sur la figure part d'une valeur  $\beta_1$  assez éloignée de la racine finalement obtenue. Il y a d'abord convergence de  $\beta_1$  en  $\beta_2$ , puis divergence de  $\beta_2$  en  $\beta_3$ . Cette divergence s'explique aisément sur la formule (1), dont le dénominateur, au second membre, s'annule pour  $f(\beta_p) = f(0)$ ,  $\beta_p$  devenant alors un point de divergence accidentel.

Le choix d'une valeur de départ très éloignée de celle de la racine cherchée loin de nuire à la convergence du procédé peut au contraire la favoriser. Il est aisé de voir sur la figure que  $\beta_3$  est une meilleure valeur de départ que  $\beta_2$  ou  $\beta_1$  quoiqu'elle soit plus éloignée de la racine cherchée que celles-ci. La connaissance de la partie du plan dans laquelle se trouve la racine de plus petit module peut guider ce choix.

Dans le cas de l'équation du second degré, on verra immédiatement que le procédé converge toujours vers la racine de plus petit module.

De plus, la formule (1) donne l'expression connue de cette racine sous forme de fraction continue :

$$\beta_{p+1} = \cfrac{a_1}{a_1 - \cfrac{a_2}{a_1 - \cfrac{a_2}{\dots}}}$$

Par contre, dans le cas d'une équation de degré  $> 2$  on conçoit que la valeur limite de la suite des  $\beta_i$  n'est pas nécessairement la racine de plus petit module de  $f(x) = 0$ . Il suffit, en effet, qu'un zéro  $\lambda_i$  de  $f(x)$  soit vérifiée la condition (3) pour que ce zéro puisse être obtenu par le procédé de LIN. C'est ce qu'on vérifiera sur le polynôme  $(x + 8)(x + 8,2)(x + 2)$ . Les zéros  $-2$  et  $-8,2$  remplissent la condition (3) et peuvent être obtenus tous deux par divisions successives. Le choix de  $\beta_1$  conduira à l'une ou à l'autre.

2. — Le procédé de LIN sous la forme de divisions successives ou sous la forme (1) peut s'appliquer à la recherche des zéros des fonctions transcendantes. Soit une fonction holomorphe dans un certain cercle. On considère son développement :

$$f(x) = f(0) + xf'(0) + \frac{x^2}{2!} f''(0) + \dots$$

que l'on arrête lorsque le reste devient négligeable. On a ainsi un polynôme auquel on peut appliquer la méthode des divisions.

Exemple. Soit l'équation :

$$1 + 2 \sin x = 0$$

Arrêtant le développement au terme en  $x^5$ , on obtient :

$$-\frac{x^5}{60} + \frac{x^3}{3} - 2x + 1, \text{ et la suite des diviseurs :}$$

$$\begin{aligned} x &= 0,5 \\ x &= 0,5215 \\ x &= 0,5234 \\ x &= 0,52358 \\ x &= 0,52359 \end{aligned}$$

3. — Accélération de la convergence. Plusieurs procédés ont été suggérés pour accélérer la convergence de l'itération [1,2]. L'un des



plus simples, en même temps que très efficace, est le changement d'origine. D'une application plus commode que la transformation de GRAEFFE, il donne souvent des résultats comparables.

Reprenons l'exemple précédent et faisons le changement d'origine :

$$x = X + 0,5$$

on obtient les diviseurs :

$$X - 0,02349$$

$$X - 0,02359 .$$

Soit encore l'équation :

$$x^3 + 0,3x^2 - 6,3x + 5,4 = 0 .$$

La première déviation [4] de ce polynôme étant assez grande, nous ferons le changement d'origine :

$$x = X + 1 .$$

Deux itérations nous amènent au second changement :

$$X = X' + 0,19 .$$

Deux nouvelles itérations nous donnent la racine :

$$1,199.99 \approx 1,2$$

qui est la racine cherchée.

L'application brutale du procédé de LIN aurait exigé environ 20 itérations. Trois transformations de GRAEFFE, suivies de trois itérations nous auraient donné le même résultat.

4. — L'évaluation de l'erreur commise sur la  $i^{\text{me}}$  itérée se fait très simplement, ainsi que nous allons le voir. Nous allons calculer cette erreur dans le cas où, par exemple, la convergence est monotone.

Supposons  $f(0) > 0$  et la racine cherchée  $\lambda_j$  positive également. Alors,  $f'(\lambda_j) < 0$  si la condition (3) est remplie. De plus, d'après les hypothèses faites,

$$-1 < \frac{\lambda_j f'(\lambda_j)}{f(0)} < 0 .$$

Si  $0 < \mu < \lambda_j < \nu$ , et que, dans cet intervalle

$$A < f'(\lambda_j) < B < 0$$

on aura :

$$\varepsilon_i < \varepsilon_{i-1} \left( 1 - \frac{\mu B}{f(0)} \right)$$

ou :

$$\lambda_j - \beta_i < (\lambda_j - \beta_{i-1}) \left( 1 - \frac{\mu B}{f(0)} \right),$$

c'est-à-dire :

$$\frac{\lambda_j \mu B}{f(0)} < \beta_i - \beta_{i-1} \left( 1 - \frac{\mu B}{f(0)} \right).$$

Retranchons  $\frac{\mu B}{f(0)} \beta_i$  aux deux membres de cette égalité, il vient

$$\frac{\mu B}{f(0)} (\lambda_j - \beta_i) < (\beta_i - \beta_{i-1}) \left( 1 - \frac{\mu B}{f(0)} \right),$$

ou finalement :

$$\lambda_j - \beta_i < \frac{f(0) - \mu B}{\mu B} (\beta_i - \beta_{i-1}).$$

Ce calcul s'étend facilement à tous les cas pouvant se présenter.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 — AITKEN, *Proc. Roy. Soc. Edinb.*, 1950, p. 174.
- 2 — FRIEDMANN, *Comm. Pure and Appl. Math.*, 1949, p. 195.
- 3 — LIN, I : *Journ. Math. Phys.*, 1941, p. 231.  
LIN, II : *Journ. Math. Phys.*, 1943, p. 60.
- 4 — OSTROWSKI, *Acta Math.*, 1940, p. 99.



# Sur le calcul symbolique à $n$ variables et sur les fonctions hyperbesséliennes

PAR

P. DELERUE

---

Les règles du calcul symbolique à une variable, ses applications en mathématiques et en physique sont bien connues. C'est dans cette revue qu'est paru, sous la plume de M. Humbert, le premier essai de calcul symbolique à deux variables : une application particulièrement intéressante était l'étude de polynômes d'Abel-Laguerre à deux variables. Cette voie a été ensuite explorée par Doetsch et Voelcker, par D. Bernstein, par M. Picone, Faedo, etc... En généralisant davantage, on peut essayer de voir ce que donnerait un calcul symbolique à  $n$  variables. Nous nous sommes proposé de contribuer à cette étude dans notre thèse de doctorat et nous voudrions exposer ici à grands traits les résultats auxquels nous sommes parvenus. Une première partie traitera des règles de ce nouveau calcul et d'un certain nombre d'applications. Une seconde partie traitera d'une application spécialement intéressante et plus développée : l'étude de fonctions du type hypergéométrique que nous avons appelées les fonctions hyperbesséliennes.

## Première Partie : LE CALCUL SYMBOLIQUE A $n$ VARIABLES

*Définition.* — Si les deux fonctions  $\varphi(p_1, p_2, \dots, p_n)$  et  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  se correspondent dans la relation

$$1) \varphi(p_1, p_2, \dots, p_n) = p_1 p_2 \dots p_n \int_0^\infty \int_0^\infty \dots \int_0^\infty e^{-\sum_{i=1}^n p_i x_i} f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n$$

$\varphi(p_1, p_2, \dots, p_n)$  est dite l'image de  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  dans le calcul symbolique à  $n$  variables, ce que l'on écrira

$$\varphi(p_1, p_2, \dots, p_n) \underset{n}{\subset} f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

On supprimera l'indice  $n$  en dessous du symbole  $\mathfrak{C}$  chaque fois qu'il n'y aura pas de confusion possible avec des correspondances en calcul symbolique à une variable. La transformation (1) sera appelée transformation de Laplace-Carson généralisée.

Il nous fallait d'abord donner les règles de ce nouveau calcul et former un certain nombre d'images utiles pour les applications.

*Règles élémentaires.* Elles s'établissent aisément en généralisant les raisonnements connus pour le calcul symbolique à une variable. Signalons en quelques-unes.

$$(A) \quad \varphi\left(\frac{p_1}{\lambda_1}, \frac{p_2}{\lambda_2}, \dots, \frac{p_n}{\lambda_n}\right) \mathfrak{C} f(\lambda_1 x_1, \lambda_2 x_2, \dots, \lambda_n x_n)$$

où  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$  sont des nombres positifs

$$(B) \quad -p_i \frac{\partial \varphi}{\partial p_i} \mathfrak{C} x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} \quad \text{avec } i = 1, 2, \dots, n.$$

$$(C) \quad \frac{p_1 p_2 \dots p_n}{(p_1 + \lambda_1)(p_2 + \lambda_2) \dots (p_n + \lambda_n)} \varphi(p_1 + \lambda_1, p_2 + \lambda_2, \dots, p_n + \lambda_n) \mathfrak{C} e^{-\sum_{i=1}^n \lambda_i x_i} f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

$$(D) \quad e^{-\sum_{i=1}^n p_i \lambda_i} \varphi(p_1, p_2, \dots, p_n) \mathfrak{C} f(x_1 - \lambda_1, x_2 - \lambda_2, \dots, x_n - \lambda_n)$$

si  $x_1 > \lambda_1$   $x_2 > \lambda_2$  ...  $x_n > \lambda_n$ ; 0 dans le cas contraire

$$(E) \quad x_1^{\alpha_1} x_2^{\alpha_2} \dots x_n^{\alpha_n} f(x_1, x_2, \dots, x_n) \mathfrak{C} (-1)^{\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n} p_1 p_2 \dots p_n \frac{\partial^{\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n} \varphi(p_1, p_2, \dots, p_n)}{\partial p_1^{\alpha_1} \partial p_2^{\alpha_2} \dots \partial p_n^{\alpha_n}} \left[ \frac{\varphi(p_1, p_2, \dots, p_n)}{p_1 p_2 \dots p_n} \right]$$

$\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_n$  entiers positifs.

$$(F) \quad \int_0^{p_1} \int_0^{p_2} \dots \int_0^{p_n} \frac{\varphi(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n)}{\mu_1 \mu_2 \dots \mu_n} d\mu_1 d\mu_2 \dots d\mu_n \mathfrak{C} \int_{x_1}^{\infty} \int_{x_2}^{\infty} \dots \int_{x_n}^{\infty} \frac{f(y_1, y_2, \dots, y_n)}{y_1 y_2 \dots y_n} dy_1 dy_2 \dots dy_n$$

$$\int_{p_1}^{\infty} \int_{p_2}^{\infty} \dots \int_{p_n}^{\infty} \frac{\varphi(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n)}{\mu_1 \mu_2 \dots \mu_n} d\mu_1 d\mu_2 \dots d\mu_n \mathfrak{C} \int_0^{x_1} \int_0^{x_2} \dots \int_0^{x_n} \frac{f(y_1, y_2, \dots, y_n)}{y_1 y_2 \dots y_n} dy_1 dy_2 \dots dy_n$$

Signalons enfin la formule très importante du produit

$$\text{Si on a} \quad \varphi_1(p_1, p_2, \dots, p_n) \subset f_1(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

$$\text{et} \quad \varphi_2(p_1, p_2, \dots, p_n) \subset f_2(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

on peut en déduire

$$\frac{\varphi_1(p_1, p_2, \dots, p_n) \varphi_2(p_1, p_2, \dots, p_n)}{p_1 p_2 \dots p_n} \subset \int_0^{x_1} \int_0^{x_2} \dots \int_0^{x_n} f_1(x_1 - \zeta_1, \dots, x_n - \zeta_n) f_2(\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_n) d\zeta_1 d\zeta_2 \dots d\zeta_n$$

*Formules opératoires.* — 1° Soit en calcul symbolique la correspondance  $f(p) \subset h(x)$ . Partons de la relation

$$\frac{1}{p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \dots p_n^{\alpha_n}} e^{-\frac{s_1}{p_1} - \frac{s_2}{p_2} - \dots - \frac{s_n}{p_n}} \subset \left(\frac{x_1}{s}\right)^{\frac{\alpha_1}{2}} \dots \left(\frac{x_n}{s}\right)^{\frac{\alpha_n}{2}} J_{\alpha_1}(2\sqrt{s x_1}) \dots J_{\alpha_n}(2\sqrt{s x_n})$$

Multiplions les deux membres de cette égalité symbolique par  $h(s)ds$  et intégrons entre les limites 0 et  $\infty$ . Nous obtenons

$$\frac{1}{p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \dots p_n^{\alpha_n}} \frac{f\left(\frac{1}{p_1} + \frac{1}{p_2} + \dots + \frac{1}{p_n}\right)}{\frac{1}{p_1} + \frac{1}{p_2} + \dots + \frac{1}{p_n}} \subset x_1^{\alpha_1} x_2^{\alpha_2} \dots x_n^{\alpha_n} \int_0^\infty \frac{J_{\alpha_1}(2\sqrt{s x_1}) \dots J_{\alpha_n}(2\sqrt{s x_n}) h(s) ds}{s^{\frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n}{2}}}$$

*Applications.* — En calcul symbolique à deux variables, on pourra écrire en posant  $\alpha_1 = m$   $\alpha_2 = n$   $h(s) \equiv 1$

$$\frac{1}{p^{m-1} q^{n-1} (p+q)} \left( (x^{\frac{m}{2}} y^{\frac{n}{2}} \int_0^\infty \frac{J_m(2\sqrt{s x}) J_n(2\sqrt{s y}) ds}{s^{\frac{m+n}{2}}} \right)$$

Faisons dans l'intégrale du second membre le changement

$$2\sqrt{s x} = at \quad 2\sqrt{s y} = bt \text{ c'est-à-dire } s = \frac{t^2}{4} \quad x = a^2 \quad y = b^2$$



$$\int_0^\infty \frac{J_m(2\sqrt{sx}) J_n(2\sqrt{sy}) ds}{s^{\frac{m+n}{2}}} = 2^{m+n-1} \int_0^\infty \frac{J_m(at) J_n(bt) dt}{t^{m+n-1}}$$

On reconnaît alors l'intégrale de Sonine (Voir Watson, Théorie des fonctions de Bessel, 2<sup>e</sup> Edition, p. 401) qui vaut

$$\frac{b^n {}_2F_1\left(1, 1-m; n+1; \frac{b^2}{a^2}\right)}{a^{2-m} \Gamma(n+1) \Gamma(m)} \text{ si } b < a.$$

(On permute  $a$  et  $b$ ,  $m$  et  $n$  si  $b > a$ .) D'où l'image

$$\frac{1}{p^{m-1} q^{n-1} (p+q)} \begin{cases} \left( \left( \frac{y^n x^{m-1}}{\Gamma(n+1) \Gamma(m)} {}_2F_1\left(1, 1-m; 1+n; \frac{y}{x}\right) \right) \text{ si } y < x \\ \left( \left( \frac{x^m y^{n-1}}{\Gamma(m+1) \Gamma(n)} {}_2F_1\left(1, 1-n; 1+m; \frac{x}{y}\right) \right) \text{ si } y > x \end{cases}$$

La même méthode appliquée à  $h(s) = s^k$  ( $k > -1$ ) donne

$$\frac{1}{p^{m-k-1} q^{n-k-1} (p+q)^{k+1}} \begin{cases} \left( \left( \frac{x^{m-k-1} y^n}{\Gamma(n+1) \Gamma(m-k)} {}_2F_1\left(k+1, k+1-m; n+1; \frac{y}{x}\right) \right) \text{ si } y < x \\ \left( \left( \frac{x^m y^{n-k-1}}{\Gamma(m+1) \Gamma(n-k)} {}_2F_1\left(k+1, k+1-n; m+1; \frac{x}{y}\right) \right) \text{ si } y > x \end{cases}$$

En calcul symbolique à trois variables, si l'on appelle  $p, q, r$  les variables symboliques correspondant à  $x, y, z$  et si l'on pose  $h(s) = s^\alpha$ , on obtiendra

$$\frac{\Gamma(\alpha+1)}{(pqr)^\alpha \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{q} + \frac{1}{r}\right)^{\alpha+1}} \subset (xyz)^{\frac{\alpha}{2}} \int_0^\infty \frac{J_\alpha(2\sqrt{sx}) J_\alpha(2\sqrt{sy}) J_\alpha(2\sqrt{sz}) ds}{s^{\frac{\alpha}{2}}}$$

Par les changements  $s = \frac{t^2}{4}$   $x = a^2$   $y = b^2$   $z = c^2$ , l'intégrale

du second membre s'écrit

$$2^{\alpha-1} \int_0^\infty \frac{J_\alpha(at) J_\alpha(bt) J_\alpha(ct) dt}{t^{\alpha-1}}$$

qui est une intégrale de Weber dont Watson p. 411 donne la valeur

$$\frac{2^{\alpha-1} \Delta^{2\alpha-1}}{(abc)^{\alpha} \Gamma\left(\alpha + \frac{1}{2}\right) \sqrt{\pi}} \quad \text{si } a, b, c \text{ sont les côtés d'un triangle d'aire } \Delta$$

$$0 \quad \text{si } a, b, c \text{ ne sont pas les côtés d'un triangle.}$$

On en déduit

$$\frac{\Gamma(x+1) \Gamma\left(x + \frac{1}{2}\right) \sqrt{\pi}}{(pqr)^{\alpha} \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{q} + \frac{1}{r}\right)^{x+1}} \left\{ \begin{array}{l} 4^{\alpha-1} \Delta^{2\alpha-1} \quad \text{quand } \sqrt{x}, \sqrt{y}, \sqrt{z} \text{ sont} \\ \text{les côtés d'un triangle d'aire } \Delta \\ 0 \quad \text{si cette condition n'est pas réalisée.} \end{array} \right.$$

On pourrait aussi obtenir l'original de

$$\frac{\Gamma(n+1)}{(pqr)^n r^m \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{q} + \frac{1}{r}\right)^{n+1}} \quad \text{en utilisant un résultat donné par}$$

Whittacker et Watson (Modern Analysis p. 376 Exercice 39). Ces auteurs donnent en effet la valeur de l'intégrale

$$\int_0^{\infty} J_n(at) J_n(bt) J_m(ct) t^{1-m} dt$$

à laquelle se ramène la recherche de l'original envisagé.

2° On peut obtenir une formule analogue à la formule (2) mais où intervient une intégrale multiple. Car, on a les  $n$  formules

$$\frac{1}{p_i^{\alpha_i}} e^{-\frac{s_i}{p_i}} \subset \left(\frac{x_i}{s_i}\right)^{\frac{\alpha_i}{2}} J_{\alpha_i}(2\sqrt{s_i x_i}) \quad \text{avec } i = 1, 2, \dots, n.$$

En multipliant ces relations l'une par l'autre, puis par  $h(s_1, s_2, \dots, s_n)$   $ds_1 ds_2 \dots ds_n$  et en intégrant, on obtient

$$\frac{1}{p_1^{\alpha_1-1} p_2^{\alpha_2-1} \dots p_n^{\alpha_n-1}} f\left(\frac{1}{p_1}, \frac{1}{p_2}, \dots, \frac{1}{p_n}\right) \subset$$

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \dots \int_0^{\infty} \prod_1^n \left(\frac{x_i}{s_i}\right)^{\frac{\alpha_i}{2}} J_{\alpha_i}(2\sqrt{s_i x_i}) h(s_1, s_2, \dots, s_n) ds_1 ds_2 \dots ds_n \quad (I)$$

3<sup>o</sup> Établissons maintenant

$$(II) \quad \left( \prod_1^n x_i^{\alpha_i-1} \right) h\left(\frac{1}{x_1}, \frac{1}{x_2}, \dots, \frac{1}{x_n}\right) \supset \left( \prod_1^n \frac{1}{p_i^{\frac{\alpha_i-2}{2}}} \right) \\ \int_0^\infty \dots \int_0^\infty \left[ \prod_{i=1}^n s_i^{\frac{\alpha_i-2}{2}} J_{\alpha_i}(2\sqrt{s_i p_i}) \right] f(s_1, \dots, s_n) ds_1 \dots ds_n$$

où  $f(p_1, p_2, \dots, p_n) \subset h(x_1, x_2, \dots, x_n)$ . Partons de la relation

$$h\left(\frac{1}{x_1}, \frac{1}{x_2}, \dots, \frac{1}{x_n}\right) \times \prod_1^n x_i^{\alpha_i-1} \supset p_1 p_2 \dots p_n \\ \int_0^\infty \int_0^\infty \dots \int_0^\infty e^{-\sum_1^n p_i x_i} \left( \prod_1^n x_i^{\alpha_i-1} \right) h\left(\frac{1}{x_1}, \frac{1}{x_2}, \dots, \frac{1}{x_n}\right) dx_1 dx_2 \dots dx_n$$

Grâce au changement  $x_i = \frac{1}{s_i}$ , le second membre peut s'écrire

$$p_1 p_2 \dots p_n \int_0^\infty \int_0^\infty \dots \int_0^\infty \frac{e^{-\sum_1^n \frac{p_i}{s_i}} h(s_1, s_2, \dots, s_n) ds_1 ds_2 \dots ds_n}{\prod_1^n s_i^{\alpha_i+1}}$$

Utilisons la relation de Parseval, vraie aussi pour  $n$  variables, la condition de validité étant l'inversion de certaines intégrales

$$\int_0^\infty \dots \int_0^\infty \frac{h_1(s_1 \dots s_n) f_2(s_1 \dots s_n)}{s_1 \dots s_n} ds_1 \dots ds_n = \int_0^\infty \dots \int_0^\infty \frac{h_2(s_1 \dots s_n) f_1(s_1 \dots s_n)}{s_1 \dots s_n} ds_1 \dots ds_n$$

Nous obtiendrons la relation annoncée.

4<sup>o</sup> Bien d'autres formules de calcul symbolique à une variable peuvent être généralisées à  $n$  variables. Voici la méthode : on part d'une correspondance symbolique à une variable telle que

$$\frac{p}{\sqrt{p^2+1}} e^{-s\sqrt{p^2+1}} \subset \begin{cases} J_0(\sqrt{x^2-s^2}) & \text{si } x > s \\ 0 & \text{si } x < s \end{cases} \\ \text{ou } e^{-s(p+\frac{1}{p})} \subset \begin{cases} J_0[2\sqrt{s(x-s)}] & \text{si } x > s \\ 0 & \text{si } x < s \end{cases} \\ \sqrt{p} e^{-s\sqrt{p}} \subset \begin{cases} e^{-\frac{s^2}{4x}} & \\ \sqrt{\pi x} & \end{cases}$$



On multiplie alors  $n$  relations analogues où on a remplacé  $x$  par  $x_i$ ,  $s$  par  $s_i$  avec  $i = 1, 2, \dots, n$ ; on multiplie ensuite par  $h(s_1, s_2, \dots, s_n)$   $ds_1 ds_2 \dots ds_n$  et on effectue une intégrale multiple dans un champ ordinairement infini. Par exemple, on obtiendra

$$f(\sqrt{p_1}, \sqrt{p_2}, \dots, \sqrt{p_n}) \subset \frac{1}{\pi^{\frac{n}{2}} \sqrt{x_1 x_2 \dots x_n}} \int_0^\infty \dots \int_0^\infty e^{-\sum_{i=1}^n \frac{s_i^2}{4x_i}} h(s_1, s_2, \dots, s_n) ds_1 ds_2 \dots ds_n$$

Bien des relations du formulaire de MM. Humbert et Mac-I,achlan peuvent être ainsi généralisées. Nous signalerons seulement qu'elles permettent d'obtenir un certain nombre d'images, par exemple

$$\begin{aligned} \frac{\sqrt{p_1 p_2 \dots p_n}}{\sqrt{p_1 + p_2 + \dots + p_n}} &\subset \frac{1}{\pi^{\frac{n-1}{2}} \sqrt{x_1 x_2 \dots x_n} \left( \frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} + \dots + \frac{1}{x_n} \right)} \\ \frac{\sqrt{p_1 p_2 \dots p_n}}{(\sqrt{p_1 + p_2 + \dots + p_n})^2} &\subset \frac{1}{\pi^{\frac{n}{2}} \sqrt{x_1 x_2 \dots x_n}} \cdot \frac{2}{\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} + \dots + \frac{1}{x_n}} \\ \frac{p_1 p_2 \dots p_n (\sqrt{p_1 + p_2 + \dots + p_n})}{(\sqrt{p_1 + p_2 + \dots + p_n})^2 + 1} &\subset \frac{2}{\pi^{\frac{n}{2}} \sqrt{x_1 x_2 \dots x_n}} \cdot \frac{e^{-\frac{1}{\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} + \dots + \frac{1}{x_n}}}}{\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} + \dots + \frac{1}{x_n}} \\ \sqrt{p_1 p_2 \dots p_n} {}_oF_{n-1}[1, 1, \dots, 1; (-1)^n \sqrt{p_1 p_2 \dots p_n}] &\subset \frac{1}{\pi^{\frac{n}{2}} \sqrt{x_1 x_2 \dots x_n}} {}_oF_{n-1} \left[ 1, 1, \dots, 1; \frac{(-1)^n}{4^n x_1 x_2 \dots x_n} \right] \end{aligned}$$

*Recherche de différentes images.* Les formules opératoires précédentes nous ont déjà permis d'obtenir un certain nombre d'images. Nous signalerons maintenant d'autres procédés qui nous ont donné des images nombreuses. Notons d'abord que si

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = f_1(x_1) f_2(x_2) \dots f_n(x_n)$$

avec  $f_i(x_i) \supset \varphi_i(p_i)$ , on a évidemment

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) \supset \varphi_1(p_1) \varphi_2(p_2) \dots \varphi_n(p_n)$$

donc, en particulier

$$\frac{1}{p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \dots p_n^{\alpha_n}} \subset \frac{x_1^{\alpha_1} x_2^{\alpha_2} \dots x_n^{\alpha_n}}{\Gamma(\alpha_1 + 1) \Gamma(\alpha_2 + 1) \dots \Gamma(\alpha_n + 1)}$$

*Premier procédé.* — Monsieur Humbert a établi que si

$$f(x) \supset \varphi(p) \quad f(x+y) \supset \frac{q \varphi(p) - p \varphi(q)}{(q-p)}$$

On peut généraliser et écrire

$$f(x+y+z) \supset \frac{qr}{(q-p)(r-p)} \varphi(p) + \frac{pr}{(p-q)(r-q)} \varphi(q) + \frac{pq}{(r-p)(r-q)} \varphi(r)$$

$$f(x_1 + x_2 + \dots + x_n) \supset \sum \frac{p_2 p_3 \dots p_n}{(p_2 - p_1)(p_3 - p_1) \dots (p_n - p_1)} \varphi(p_1)$$

Nous le montrerons d'abord pour deux variables par une démonstration différente de celle de M. Humbert. On doit en effet calculer

$$I = pq \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-px-xy} f(x+y) dx dy$$

Faisons le changement  $x+y = X$ ,  $x$  restant inchangé

$$\begin{aligned} I &= pq \int_0^\infty e^{-pX} f(X) dX \int_0^X e^{(p-q)y} dy \\ &= \frac{pq}{p-q} \int_0^\infty e^{-qX} f(X) dX - \frac{pq}{p-q} \int_0^\infty e^{-pX} f(X) dX \\ &= \frac{p}{p-q} \varphi(q) - \frac{q}{p-q} \varphi(p) \end{aligned}$$

On généralise à  $n$  variables par un raisonnement par récurrence. Signalons quelques images

$$\begin{aligned} J_0(x+y+z) &\supset \frac{pqr}{(p-q)(q-r)(r-p)} \left[ \frac{r-q}{\sqrt{1+p^2}} + \frac{p-r}{\sqrt{q^2+1}} + \frac{q-p}{\sqrt{r^2+1}} \right] \\ J_0(2\sqrt{x+y+z}) &\supset \frac{qr}{(q-p)(r-p)} e^{-\frac{1}{p}} + \frac{rp}{(r-q)(p-q)} e^{-\frac{1}{q}} + \frac{pq}{(p-r)(q-r)} e^{-\frac{1}{r}} \end{aligned}$$

$$\log(x+y+z) \supset -\gamma + \frac{pq}{(r-p)(r-q)} \log r + \frac{qr}{(p-q)(p-r)} \log p + \frac{pr}{(q-p)(q-r)} \log q$$

$$\sin(x+y+z) \supset \frac{pqr}{(p-q)(p-r)(q-r)} \left[ \frac{q-r}{p^2+1} + \frac{r-p}{q^2+1} + \frac{p-q}{r^2+1} \right]$$

*Deuxième procédé.* — Les procédés qui vont suivre nous permettront d'obtenir des images en calcul symbolique à  $n$  variables connaissant plusieurs images au calcul symbolique à une variable. Par exemple, si au calcul symbolique à une variable, on a les relations

$$F(x) \supset h(p) \quad \text{et} \quad h(x) \supset g(p)$$

on en déduit au calcul symbolique à deux variables

$$F\left(\frac{x}{y}\right) \supset g\left(\frac{q}{p}\right)$$

Le calcul symbolique à une variable donne en effet, vu les hypothèses

$$g(p) = p \int_0^\infty \frac{F(t)dt}{(p+t)^2} \quad \text{donc} \quad g\left(\frac{q}{p}\right) = pq \int_0^\infty \frac{F(t)dt}{(pt+q)^2}$$

D'autre part, l'image  $\varphi(p, q)$  de  $F\left(\frac{x}{y}\right)$  est définie par

$$\varphi(p, q) = pq \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-px-xy} F\left(\frac{x}{y}\right) dx dy = pq \int_0^\infty e^{-qy} dy \int_0^\infty e^{-px} F\left(\frac{x}{y}\right) dx$$

Pour effectuer la seconde intégrale on fera le changement  $\frac{x}{y} = t$

$$\varphi(p, q) = pq \int_0^\infty F(t)dt \int_0^\infty ye^{-(pt+q)y} dy = pq \int_0^\infty \frac{F(t)dt}{(pt+q)^2}$$

Exemples 1°) Faisons  $h(p) = \frac{1}{p^n}$

$$F(x) = \frac{x^n}{\Gamma(n+1)}$$

donc  $h(x) = x^{-n} \quad g(p) = \Gamma(1-n)p^n$

$$\left(\frac{x}{y}\right)^n \supset \frac{n\pi}{\sin n\pi} \left(\frac{q}{p}\right)^n \quad 0 < n < 1$$



De même en partant de  $h(p) = \frac{p}{\sqrt{p^2 + 1}}$ , on obtient

$$J_0\left(\frac{x}{y}\right) \Big) \frac{\pi}{2} \frac{q}{p} \left[ H_1\left(\frac{q}{p}\right) - Y_1\left(\frac{q}{p}\right) - 1 \right]$$

en partant de  $h(p) = \frac{1}{p^n} e^{-\frac{1}{p}}$

$$\left(\frac{x}{y}\right)^{\frac{n}{2}} J_n\left(2\sqrt{\frac{x}{y}}\right) \Big) 2\left(\frac{q}{p}\right)^{\frac{n+1}{2}} K_{n-1}\left(2\sqrt{\frac{q}{p}}\right)$$

Les notations employées sont celles du formulaire de MM. Humbert et Mac-Lachlan.

De même, si en calcul symbolique à une variable, on a les correspondances  $F(x) \supset h\left(\frac{1}{p}\right) \cdot \frac{1}{p^k} F\left(\frac{1}{p}\right) \subset \sigma(x)$  on en déduit en calcul symbolique à deux variables

$$y^{-k} \sigma(xy) \Big) \frac{1}{p^k} h(pq)$$

Donnons un exemple que nous retrouverons plus tard. Prenons

$$F(x) = x^{\frac{n}{2}} J_n(2\sqrt{x}) \supset \frac{1}{p^n} e^{-\frac{1}{p}} = h(p) \quad \text{et} \quad k = m - n$$

On obtient

$$\frac{1}{p^{m-n}} \cdot \frac{1}{p^{\frac{n}{2}}} J_n\left(\frac{2}{\sqrt{p}}\right) \cdot \subset x^{\frac{2m-n}{3}} J_{m,n}(3\sqrt{x})$$

D'où

$$x^{\frac{2m-n}{3}} y^{\frac{2n-m}{3}} J_{m,n}(3\sqrt{xy}) \Big) \frac{1}{p^m q^n} e^{-\frac{1}{pq}}$$

Nous appliquerons cette formule en particulier quand  $k = 0$ . Il faut trouver alors, grâce au formulaire, des fonctions  $F(x)$  dont on connaît l'image, l'original de  $F\left(\frac{1}{p}\right)$  étant aussi connu. On en déduit ainsi de nombreuses correspondances. Certaines étaient déjà connues, mais la plupart nous ont semblé nouvelles et, en tout cas, ne sont pas

données par Doetsch et Voelcker. Ainsi

$$\begin{aligned} & x^{\frac{n+k}{2}} y^{\frac{n-k}{2}} J_{n+k}(2\sqrt{xy}) \Big) \frac{\Gamma(n+1) q}{p^{k-1} (pq+1)^{n+1}} \\ & (xy)^{\frac{n}{2}} J_n(2\sqrt{xy}) \Big) \frac{\Gamma(n+1) pq}{(pq+1)^{n+1}} \\ & \cos xy \Big) pq [\sin pq \operatorname{ci} pq - \cos pq \operatorname{si} pq] \\ & \sin xy \Big) - pq [\cos pq \operatorname{ci} pq + \sin pq \operatorname{si} pq] \\ & \frac{\cos(2\sqrt{xy})}{\sqrt{xy}} \Big) \frac{\pi pq}{\sqrt{pq+1}} \\ & I_0(2\sqrt{xy}) J_0(2\sqrt{xy}) \Big) \frac{pq}{\sqrt{p^2q^2+4}} \\ & I_1(\sqrt{2xy}) J_1(2\sqrt{xy}) \Big) \frac{pq}{\sqrt{p^2q^2+4}} (\sqrt{p^2q^2+4} - pq) \end{aligned}$$

Signalons aussi sans démonstration les deux règles suivantes.

Si  $f(x) \supset h(p)$  et  $\frac{f(\sqrt{x})}{\sqrt{x}} \supset \varphi(p)$ , on a à deux variables

$$\frac{\sqrt{pq}}{\sqrt{p} + \sqrt{q}} h(\sqrt{p} + \sqrt{q}) \left( \frac{2\sqrt{xy}}{\pi(x+y)} \varphi\left(\frac{x+y}{4xy}\right) \right)$$

Pour appliquer cette règle, il faut donc trouver des fonctions  $f(x)$  telles que les images de  $f(x)$  et  $\frac{f(\sqrt{x})}{\sqrt{x}}$  soient toutes deux connues. On en connaît bien des exemples.

Si  $f(x) \supset h(p)$  et si  $h(\sqrt{p}) \subset \varphi(x)$ , on peut écrire à deux variables

$$\frac{\sqrt{pq}}{\sqrt{p} + \sqrt{q}} h(\sqrt{p} + \sqrt{q}) \left( \frac{1}{\sqrt{\pi(x+y)}} \varphi\left(\frac{xy}{x+y}\right) \right)$$

De cette correspondance, on peut tirer aussi bien des images.

Ces règles peuvent parfois se généraliser à  $n$  variables : on pourra consulter à ce sujet notre article du Bulletin des Sciences Mathématiques juillet-août 1952, p. 119-129 « Sur quelques images en calcul symbolique à 3 et  $n$  variables ».

*Troisième procédé.* — On peut aussi généraliser à  $n$  variables des séquences symboliques à une variable. Ainsi, si l'on a

$$h(x_1, x_2, \dots, x_n) \supset f(p_1, p_2, \dots, p_n)$$

$$\text{et } f(\sqrt{p_1}, \sqrt{p_2}, \dots, \sqrt{p_n}) \supset g(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

on peut conclure

$$\frac{h(\sqrt{x_1}, \sqrt{x_2}, \dots, \sqrt{x_n})}{\sqrt{x_1 x_2 \dots x_n}} \supset \pi^{\frac{n}{2}} \sqrt{p_1 p_2 \dots p_n} g\left(\frac{1}{4p_1}, \frac{1}{4p_2}, \dots, \frac{1}{4p_n}\right)$$

On utilisera pour le démontrer la formule de la page 89 Exemple à deux variables

$$h(p, q) = \frac{p^2 q^2}{p^2 q^2 + 1} ((\text{ber}(2\sqrt{xy}) = h(x, y)$$

$$f(\sqrt{p}, \sqrt{q}) = \frac{pq}{pq + 1} ((J_0(2\sqrt{xy}) = g(x, y)$$

donc 
$$\frac{\text{ber}(2\sqrt{xy})}{\sqrt{xy}})) \pi \sqrt{pq} J_0\left(\frac{1}{2\sqrt{pq}}\right)$$

De même, si  $F(x_1 x_2) \supset h(p_1 p_2)$

$$\text{et si } F\left(\frac{1}{p_1 p_2}\right) ((\sigma(x_1 x_2)$$

on en déduit

$$h(p_1 p_2 p_3 p_4) \subset_4 \sigma(x_1 x_2 x_3 x_4)$$

*Exemple.* On connaît les images à deux variables

$$e^{-\frac{1}{pq}} ((J_{0,0}(3\sqrt{xy}) e^{-xy})) pq e^{pq} Ei(-pq)$$

donc

$$J_{0,0}(3\sqrt{x_1 x_2 x_3 x_4}) \supset p_1 p_2 p_3 p_4 e^{p_1 p_2 p_3 p_4} Ei(-p_1 p_2 p_3 p_4)$$

APPLICATIONS DU CALCUL SYMBOLIQUE A  $n$  VARIABLES. — Il s'agit maintenant de montrer l'utilité du nouveau calcul symbolique à l'étude de certains problèmes mathématiques. Nous en ferons l'application à la résolution d'équations intégrales à  $n$  variables, à l'étude



de fonctions réciproques de Hankel, à l'étude de certains polynômes généralisés d'Abel-Laguerre ou d'Hermite.

# 1. — Résolution d'équations intégrales

Nous nous bornerons dans ce paragraphe à la résolution d'équations intégrales de Volterra à  $n$  variables dont le noyau appartient au cycle fermé. On sait qu'à une variable le sujet a été traité par M. Parodi, qui a étudié aussi des équations de Fredholm de première ou de seconde espèce, des équations intégrales à noyau singulier de Weyl; il a aussi formé ce qu'il a appelé des noyaux réciproques. Tous les résultats de M. Parodi sont généralisables à  $n$  variables, nous nous contenterons ici de renvoyer à notre thèse et nous ne parlerons que des équations de Volterra.

Soit donc l'équation

$$(1) \quad C f(x_1, x_2, \dots, x_n) + \int_0^{x_1} \int_0^{x_2} \dots \int_0^{x_n} K(x_1 - \lambda_1, \dots, x_n - \lambda_n) f(\lambda_1, \dots, \lambda_n) d\lambda_1 \dots d\lambda_n = g(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

où  $f$  est la fonction inconnue,  $C$  une constante arbitraire,  $K$  et  $g$  deux fonctions données.

$$\begin{aligned} \text{Posons } f(x_1, x_2, \dots, x_n) &\supset \varphi(p_1, p_2, \dots, p_n) \\ g(x_1, x_2, \dots, x_n) &\supset \theta(p_1, p_2, \dots, p_n) \\ K(x_1, x_2, \dots, x_n) &\supset \Psi(p_1, p_2, \dots, p_n) \end{aligned}$$

Le théorème du produit donne

$$C \varphi(p_1, p_2, \dots, p_n) + \frac{\Psi(p_1, p_2, \dots, p_n) \varphi(p_1, p_2, \dots, p_n)}{p_1 p_2 \dots p_n} = \theta(p_1, p_2, \dots, p_n)$$

et donc

$$(2) \quad \varphi(p_1, p_2, \dots, p_n) = \frac{\theta(p_1, p_2, \dots, p_n)}{C + \frac{\Psi(p_1, p_2, \dots, p_n)}{p_1 p_2 \dots p_n}}$$

Généralisons ici un théorème de M. Parodi. La solution de (1) se déduit de la solution  $f_1(x_1, x_2, \dots, x_n)$  de l'équation analogue où l'on fait  $g(x_1, x_2, \dots, x_n) = 1$  par la formule

$$3) \quad f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{\partial^n}{\partial x_1 \partial x_2 \dots \partial x_n} \int_0^{x_1} \int_0^{x_2} \dots \int_0^{x_n} f_1(\lambda_1, \dots, \lambda_n) g(x_1 - \lambda_1, \dots, x_n - \lambda_n) d\lambda_1 \dots d\lambda_n$$

En effet, si  $\varphi_1$  est l'image de  $f_1$ , on a

$$\varphi_1 = \frac{1}{C + \frac{\Psi^*}{p_1 p_2 \dots p_n}}$$

D'où en comparant avec (2)

$$\varphi(p_1, \dots, p_n) = \theta(p_1, \dots, p_n) \cdot \varphi_1(p_1 \dots p_n)$$

donc, d'après le théorème du produit

$$\frac{\varphi(p_1 \dots p_n)}{p_1 \dots p_n} \subset \int_0^{x_1} \int_0^{x_2} \dots \int_0^{x_n} f_1(\lambda_1 \dots \lambda_n) g(x_1 - \lambda_1, \dots, x_n - \lambda_n) d\lambda_1 \dots d\lambda_n$$

et le théorème annoncé s'en déduit.

On généralise aussi ce que Koizumi (Philosophical Magazine 1931 I, p. 432) a appelé la formule de la réciprocité. Le calcul symbolique permettra connaissant la solution de (1) de déterminer le noyau réciproque  $I_*$ , c'est-à-dire la fonction telle que

$$Cg(x_1, x_2, \dots, x_n) + \int_0^{x_1} \dots \int_0^{x_n} I_*(x_1 - \lambda_1, \dots, x_n - \lambda_n) g(\lambda_1 \dots \lambda_n) d\lambda_1 \dots d\lambda_n = f(x_1 \dots x_n)$$

*Première application : Equation d'Abel généralisée*

L'équation

$$g(x_1, x_2, \dots, x_n) = \int_0^{x_1} \int_0^{x_2} \dots \int_0^{x_n} \frac{f(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) d\lambda_1 d\lambda_2 \dots d\lambda_n}{(x_1 - \lambda_1)^{\mu_1} (x_2 - \lambda_2)^{\mu_2} \dots (x_n - \lambda_n)^{\mu_n}}$$

où  $0 < \mu_i < 1$  avec  $i = 1, 2, \dots, n$ .

a pour solution

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{\sin \pi \mu_1 \sin \pi \mu_2 \dots \sin \pi \mu_n}{\pi^n} \times \\ \times \frac{\delta^n}{\partial x_1 \partial x_2 \dots \partial x_n} \int_0^{x_1} \int_0^{x_2} \dots \int_0^{x_n} (x_1 - \lambda_1)^{\mu_1 - 1} \dots (x_n - \lambda_n)^{\mu_n - 1} g(\lambda_1 \dots \lambda_n) d\lambda_1 \dots d\lambda_n$$

*Deuxième application.* Supposons  $C = 0$ , l'équation (1) à deux variables et le noyau  $K(x_1, x_2)$  de la forme  $K_1(x_1) K_2(x_2)$ . Si l'on pose

$$K_1(x_1) \supset \Psi_1(p_1) \quad K_2(x_2) \supset \Psi_2(p_2) \quad f_1(x_1, x_2) \supset \varphi_1(p_1, p_2)$$

On a d'abord en faisant  $g = 1$

$$\varphi_1(p_1, p_2) = \frac{p_1 p_2}{\Psi_1(p_1) \Psi_2(p_2)}$$

(3) nous donnera ensuite la solution de (1) où  $g$  est quelconque. Il suffira donc de connaître les images de  $K_1(x_1)$  et  $K_2(x_2)$ , puis les originaux de  $\frac{p_1}{\Psi_1(p_1)}$  et de  $\frac{p_2}{\Psi_2(p_2)}$ . On pourra utiliser le tableau suivant

$K(x)$	$\varphi(p)$	$\frac{p}{\varphi(p)}$	Original de $\frac{p}{\varphi(p)}$
$x^n (-1 < n < 0)$	$\frac{\Gamma(n+1)}{p^n}$	$\frac{p^{n+1}}{\Gamma(n+1)}$	$\frac{x^{-(n+1)}}{\Gamma(-n) \Gamma(n+1)}$
$\frac{\cos \sqrt{x}}{\sqrt{x}}$	$\sqrt{\pi} p e^{-\frac{1}{4p}}$	$\frac{\sqrt{p}}{\sqrt{\pi}} e^{\frac{1}{4p}}$	$\frac{1}{\pi} \operatorname{ch} \frac{\sqrt{x}}{\sqrt{x}}$
$\frac{e^{-x}}{\sqrt{x}}$	$\frac{p \sqrt{\pi}}{\sqrt{p+1}}$	$\frac{\sqrt{p+1}}{\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{\pi} \left[ \frac{e^{-x}}{\sqrt{\pi x}} + \operatorname{erf} \sqrt{x} \right]$
$1 + \frac{1}{\sqrt{\pi x}}$	$\sqrt{p+1}$	$\frac{p}{\sqrt{p+1}}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi x}} - e^x \operatorname{erfc} \sqrt{x}$

*Troisième application.* Si on suppose  $K(x_1 x_2) = x_1 x_2$  dans l'équation à deux variables, la relation (2) donne en supposant d'abord  $\theta = 1$

$$\varphi(p_1, p_2) = \frac{p_1^2 p_2^2}{C p_1^2 p_2^2 + 1}$$

$$\text{Puisque } \operatorname{ber}(2\sqrt{x_1 x_2}) \Big) \frac{p_1^2 p_2^2}{p_1^2 p_2^2 + 1} \varphi(p_1, p_2) \Big) \frac{1}{C} \operatorname{ber} \left( 2 \sqrt{\frac{x_1 x_2}{C}} \right)$$

La solution de

$$\operatorname{Cf}(x_1, x_2) + \int_0^{x_1} \int_0^{x_2} (x_1 - \lambda_1) (x_2 - \lambda_2) f(\lambda_1, \lambda_2) d\lambda_1 d\lambda_2 = g(x_1, x_2)$$





ou

$$\varphi(p_1, \dots, p_n) = \frac{p_1^2 \dots p_n^2}{\sqrt{p_1^2 - 1} \dots \sqrt{p_n^2 - 1}} \theta(\sqrt{p_1^2 - 1}, \dots, \sqrt{p_n^2 - 1})$$

qu'on peut écrire sous la forme

$$\frac{[p_1(p_1^2 - 1) \dots p_n(p_n^2 - 1)]}{A} \times p_1 p_2 \dots p_n \cdot \frac{p_1}{\sqrt{p_1^2 - 1}} \dots \frac{p_n}{\sqrt{p_n^2 - 1}} \cdot \frac{p_1 \dots p_n \theta(\sqrt{p_1^2 - 1}, \dots, \sqrt{p_n^2 - 1})}{(p_1^2 - 1, \dots, p_n^2 - 1)} \cdot$$

B

C

Or, l'original de B est  $I_0(x_1) \dots I_0(x_n)$ ; celui de C est

$$\int_0^{x_1} \dots \int_0^{x_n} \pi \frac{1}{I_0} \sqrt{x_e^2 - s_i^2} g(s_1 \dots s_n) ds_1 \dots ds_n$$

Le théorème du produit nous donnera l'original de  $\frac{1}{p_1 p_2 \dots p_n}$   
 $BC = F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ . Comme A est un opérateur de calcul symbolique  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  sera donné grâce à l'opérateur

$$\left[ \left( \frac{\partial^3}{\partial x_1^3} - \frac{\partial}{\partial x_1} \right) \dots \left( \frac{\partial^3}{\partial x_n^3} - \frac{\partial}{\partial x_n} \right) \right] F(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

*Cinquième application.* Nous donnerons, comme dernier exemple, une équation non linéaire

$$2f(x_1, x_2) - \int_0^{x_1} \int_0^{x_2} f(\lambda, \mu) f(x_1 - \lambda, x_2 - \mu) d\lambda d\mu = \text{bei}(2\sqrt{x_1 x_2})$$

On en déduit

$$2\varphi(p_1, p_2) - \frac{\varphi^2(p_1, p_2)}{p_1 p_2} = \frac{p_1 p_2}{p_1^2 p_2^2 + 1}$$

$$\varphi(p_1, p_2) = p_1 p_2 \pm \frac{p_1^2 p_2^2}{p_1^2 p_2^2 + 1}$$

Si on prend le signe — et si on utilise une image donnée plus haut, on obtient

$$f(x_1, x_2) = I_1(\sqrt{2x_1 x_2}) \cdot J_1(\sqrt{2x_1 x_2})$$

Si on avait pris le signe +, on aurait obtenu

$$f(x_1, x_2) = -I_1(\sqrt{2x_1 x_2}) J_1(\sqrt{2x_1 x_2}) + 2\delta(x_1) \delta(x_2)$$

où  $\delta$  désigne la fonction de Dirac. Seule, la première solution est donc continue.

## 2. Fonctions réciproques généralisées de Hankel

On sait qu'on appelle fonctions réciproques de Hankel d'ordre  $n + 1$  des couples de fonctions  $A(x)$  et  $B(x)$  telles que, sous certaines conditions de convergence,

$$A(x) = \int_0^\infty J_{n+1}(2\sqrt{sx}) B(s) ds \text{ entraîne } B(x) = \int_0^\infty J_{n+1}(2\sqrt{sx}) A(s) ds$$

Elles sont self réciproques ( $\varepsilon = +1$ ) ou self réciproques gauches ( $\varepsilon = -1$ ) si l'on a

$$A(x) = \varepsilon \int_0^\infty J_{n+1}(2\sqrt{sx}) A(s) ds$$

Monsieur Poli appliquant le calcul symbolique à une variable à la recherche de telles fonctions a obtenu les résultats suivants

1°) Si  $f(p)$  et  $g(p)$  sont les images des deux fonctions  $x^{\frac{n+1}{2}} A(x)$  et  $x^{\frac{n+1}{2}} B(x)$ , on a la relation réciproque

$$f(p) = \frac{1}{p^n} g\left(\frac{1}{p}\right)$$

La condition de self réciprocité est donc  $f(p) = \frac{1}{p^n} f\left(\frac{1}{p}\right)$

2°) Si  $u(x)$  et  $v(x)$  sont les originaux de  $\frac{1}{p^{\frac{n-1}{2}}} A(p)$  et  $\frac{1}{p^{\frac{n-1}{2}}} B(p)$

$$u(x) = x^n v\left(\frac{1}{x}\right)$$

La condition de self réciprocité est  $u(x) = x^n u\left(\frac{1}{x}\right)$

Il en a déduit de nouveaux couples de fonctions réciproques ou de nouvelles fonctions self-réciproques.

Dans ce paragraphe, nous définirons, de façon assez analogue, des fonctions réciproques à  $n$  variables. Le calcul symbolique à  $n$  variables nous donnera des règles analogues à celles de Monsieur Poli, et les images trouvées plus haut nous donneront des couples de telles fonctions à deux variables.

*Définition.* Appelons fonctions réciproques de Hankel généralisées à  $n$  variables, d'ordres  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$  deux fonctions  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ ,  $g(x_1, x_2, \dots, x_n)$  telles que

$$(1) \quad f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \int_0^\infty \int_0^\infty \dots \int_0^\infty \left(\frac{x_1}{s_1}\right)^{\frac{\alpha_1}{2}} \left(\frac{x_2}{s_2}\right)^{\frac{\alpha_2}{2}} \dots \left(\frac{x_n}{s_n}\right)^{\frac{\alpha_n}{2}}$$

$$J_{\alpha_1}(2\sqrt{s_1 x_1}) J_{\alpha_2}(2\sqrt{s_2 x_2}) \dots J_{\alpha_n}(2\sqrt{s_n x_n}) g(s_1, s_2, \dots, s_n) ds_1 ds_2 \dots ds_n$$

entraîne

$$(2) \quad g(x_1, x_2, \dots, x_n) = \int_0^\infty \int_0^\infty \dots \int_0^\infty \left(\frac{x_1}{s_1}\right)^{\frac{\alpha_1}{2}} \left(\frac{x_2}{s_2}\right)^{\frac{\alpha_2}{2}} \dots \left(\frac{x_n}{s_n}\right)^{\frac{\alpha_n}{2}}$$

$$J_{\alpha_1}(2\sqrt{s_1 x_1}) J_{\alpha_2}(2\sqrt{s_2 x_2}) \dots J_{\alpha_n}(2\sqrt{s_n x_n}) f(s_1, s_2, \dots, s_n) ds_1 ds_2 \dots ds_n$$

Si  $\varphi(p_1, p_2, \dots, p_n)$ ,  $\theta(p_1, p_2, \dots, p_n)$  sont les images de  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  et  $g(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , la relation I de la page 87 nous permettra d'écrire

$$(1') \quad \varphi(p_1, p_2, \dots, p_n) = \frac{1}{p_1^{\alpha_1-1} p_2^{\alpha_2-1} \dots p_n^{\alpha_n-1}} \theta\left(\frac{1}{p_1}, \frac{1}{p_2}, \dots, \frac{1}{p_n}\right)$$

$$(2') \quad \theta(p_1, p_2, \dots, p_n) = \frac{1}{p_1^{\alpha_1-1} p_2^{\alpha_2-1} \dots p_n^{\alpha_n-1}} \varphi\left(\frac{1}{p_1}, \frac{1}{p_2}, \dots, \frac{1}{p_n}\right)$$

ce qui donne la conclusion : *Pour que deux fonctions soient réciproques généralisées de Hankel d'ordres  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ , leurs images doivent être liées par (1'). La condition de self-réciprocité sera*

$$(3) \quad \varphi(p_1, p_2, \dots, p_n) = \frac{1}{p_1^{\alpha_1-1} p_2^{\alpha_2-1} \dots p_n^{\alpha_n-1}} \varphi\left(\frac{1}{p_1}, \frac{1}{p_2}, \dots, \frac{1}{p_n}\right)$$

et des fonctions satisfaisant à cette équation fonctionnelle seront données par

$$\varphi = \frac{1}{p_1^{\alpha_1-1} p_2^{\alpha_2-1} \dots p_n^{\alpha_n-1}} F(p_1, p_2, \dots, p_n) + F\left(\frac{1}{p_1}, \frac{1}{p_2}, \dots, \frac{1}{p_n}\right)$$



où  $F$  est arbitraire. On a supposé la convergence des intégrales qui figurent dans les seconds membres de (1) et (2) et l'existence des images.

On a aussi le résultat : Pour que deux fonctions  $f(p_1, p_2, \dots, p_n)$  et  $g(p_1, p_2, \dots, p_n)$  soient réciproques à  $n$  variables d'ordres  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ , il faut et il suffit que les originaux (supposés existants)  $h(x_1, x_2, \dots, x_n)$ ,  $k(x_1, x_2, \dots, x_n)$  de

$$\frac{g(p_1, p_2, \dots, p_n)}{p_1^{\alpha_1-1} p_2^{\alpha_2-1} \dots p_n^{\alpha_n-1}} \text{ et } \frac{f(p_1, p_2, \dots, p_n)}{p_1^{\alpha_1-1} p_2^{\alpha_2-1} \dots p_n^{\alpha_n-1}}$$

satisfassent à la relation réciproque

$$(4) \quad x_1^{\alpha_1-1} x_2^{\alpha_2-1} \dots x_n^{\alpha_n-1} h\left(\frac{1}{x_1}, \frac{1}{x_2}, \dots, \frac{1}{x_n}\right) = k(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

et la condition de self-réciprocité sera

$$(5) \quad x_1^{\alpha_1-1} x_2^{\alpha_2-1} \dots x_n^{\alpha_n-1} h\left(\frac{1}{x_1}, \frac{1}{x_2}, \dots, \frac{1}{x_n}\right) = h(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

dont nous voyons les solutions

$$h = x_1^{\alpha_1-1} x_2^{\alpha_2-1} \dots x_n^{\alpha_n-1} F\left(\frac{1}{x_1}, \frac{1}{x_2}, \dots, \frac{1}{x_n}\right) + F(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (F \text{ arbitraire})$$

Appliquons en effet la formule II de la page 88 à la fonction  $h(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , on obtient

$$\left[ \prod_{i=1}^n x_i^{\alpha_i-1} \right] h\left(\frac{1}{x_1}, \frac{1}{x_2}, \dots, \frac{1}{x_n}\right) \supset \left[ \prod_{i=1}^n \frac{1}{p_i^{\frac{\alpha_i-2}{2}}} \right] \int_0^\infty \int_0^\infty \dots \int_0^\infty \frac{1}{\pi_1} \left[ \frac{J_{\alpha_i}(2\sqrt{x_i s_i})}{s_i^{\frac{\alpha_i}{2}}} \right] g(s_1, s_2, \dots, s_n) ds_1 ds_2 \dots ds_n$$

D'où vu (1)

$$\left[ \prod_{i=1}^n x_i^{\alpha_i-1} \right] h\left(\frac{1}{x_1}, \frac{1}{x_2}, \dots, \frac{1}{x_n}\right) \supset \frac{1}{p_1^{\alpha_1-1} p_2^{\alpha_2-1} \dots p_n^{\alpha_n-1}} f(p_1, p_2, \dots, p_n)$$

La relation (4) s'en déduit immédiatement.

Exemples de fonctions réciproques

1<sup>o</sup>) Toutes les fonctions  $F\left(\frac{x}{y}\right)$  et  $F\left(\frac{y}{x}\right)$  trouvées par le procédé

de la page 91 sont en vertu de (1') des fonctions réciproques d'ordres 1, 1. Ainsi

$$\left(\frac{x}{y}\right)^n \text{ et } \left(\frac{y}{x}\right)^n; \log \frac{x}{y} \text{ et } \log \frac{y}{x}; J_0\left(\frac{x}{y}\right) \text{ et } J_0\left(\frac{y}{x}\right)$$

$$\left(\frac{x}{y}\right)^{\frac{n}{2}} J_n\left(2\sqrt{\frac{x}{y}}\right) \text{ et } \left(\frac{y}{x}\right)^{\frac{n}{2}} J_n\left(2\sqrt{\frac{y}{x}}\right)$$

De même, si on utilise la même règle et la relation (4), on obtiendra d'autres couples tels que

$$\cos \frac{x}{y} \text{ si } \frac{x}{y} - \sin \frac{x}{y} \text{ ci } \frac{x}{y} \text{ et } \cos \frac{y}{x} \text{ si } \frac{y}{x} - \sin \frac{y}{x} \text{ ci } \frac{y}{x}$$

$$1 - a \frac{y}{x} e^{-a \frac{y}{x}} \text{ Ei} \left( a \frac{y}{x} \right) \text{ et } 1 - a \frac{x}{y} e^{-a \frac{x}{y}} \text{ Ei} \left( a \frac{x}{y} \right)$$

2º) Les listes d'images trouvées pour le calcul symbolique à deux variables permettent de montrer que les conditions de réciprocité ou de self réciprocité sont vérifiées pour les couples ou fonctions qui suivent (voir tableau p. 104).

Evidemment, il faut étudier dans chaque cas la convergence des intégrales multiples où le champ d'intégration est infini. Certains des exemples que l'on pourrait obtenir formellement ne conviennent pas, car l'intégrale serait divergente. Les fonctions données dans le tableau précédent rendent convergentes les intégrales : on l'a établi dans chaque cas.

*Polynômes d'Abel-Laguerre et d'Hermite à n variables.* Dans notre thèse, nous avons généralisé les polynômes d'Abel-Laguerre et les polynômes d'Hermite à deux variables. Une généralisation ultérieure a été donnée dans ces Annales. Nous y renverrons et nous ajouterons seulement que les polynômes d'Abel-Laguerre à n variables forment une suite de polynômes orthogonaux avec la fonction-poids

$$e^{-\sum_{i=1}^n x_i} \cdot x_1^{\alpha_1} x_2^{\alpha_2} \dots x_n^{\alpha_n}$$

On a en effet, si  $m \neq m'$

$$\int_0^\infty \int_0^\infty \dots \int_0^\infty e^{-\sum_{i=1}^n x_i} x_1^{\alpha_1} x_2^{\alpha_2} \dots x_n^{\alpha_n} I_m^{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n} \left( \frac{x_1}{n}, \frac{x_2}{n}, \dots, \frac{x_n}{n} \right)$$

$$I_{m'}^{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n} \left( \frac{x_1}{n}, \frac{x_2}{n}, \dots, \frac{x_n}{n} \right) dx_1 dx_2 \dots dx_n = 0$$

Fonctions	Nature	Ordres	Fonctions associées	Ordres
$(x+y)^{m-1}$	Self réciprocity	$m$ et $m$	$\frac{\sin(2\sqrt{xy})}{x}$ et $\frac{\sin(2\sqrt{xy})}{y}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
$\frac{y-x}{y+x}$	» »(gauche	1 et 1	$J_0(x+y)$ et $J_1(x+y)$	0, 0
$\frac{y-x}{(y+x)^{3/2}}$	» » »	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$x^{\frac{m}{2}} y^{\frac{n}{2}-\frac{m}{2}} J_m(2\sqrt{xy})$	$m, n$
$\frac{(xy)^n}{(x+y)^{n+\frac{1}{2}}}$	Self réciprocity	$n, n$	et $(xy)^{\frac{n}{2}} J_n(2\sqrt{xy})$	
$\sin(x+y)$	» »	0, 0	$2 J_{i_0}(2\sqrt{xy})$	
$\cos(x+y)$	» »(gauche	1, 1	et $2 J_{i_0}(2\sqrt{xy}) + \log xy + 2\gamma$	1, 1
$J_0^2(\sqrt{xy})$	» »	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$		
$(xy)^n J_n(2\sqrt{xy})$ ( $n$ pair)	» »	$n, n$		
» ( $n$ impair)	» »(gauche	$n, n$		
$(xy)^{\frac{n}{2}} J_n(2\sqrt{xy})$	» »	$n, n$		
$x^{\frac{n}{2}} J_n(2\sqrt{xy})$	» »	$\frac{3n}{2}, \frac{n}{2}$		
$\log \frac{y}{x}$	» » »	1, 1		
$e^{-\frac{y^2}{4x}}$	» »	$\frac{1}{2}, 0$		
$\sqrt{\frac{x}{a}} e^{-\frac{y^2}{4x}} - x \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{y}}$	» »	$\frac{5}{2}, 0$		

De même, pour les polynômes d'Hermite, on a aussi les relations d'orthogonalité, si  $m \neq m'$

$$\int_0^\infty \int_0^\infty \dots \int_0^\infty e^{-\sum_1^n x_i^2} H_{2m+1} \left( \frac{x_1}{n}, \frac{x_2}{n}, \dots, \frac{x_n}{n} \right)$$

$$H_{2m'+1} \left( \frac{x_1}{n}, \frac{x_2}{n}, \dots, \frac{x_n}{n} \right) dx_1 dx_2 \dots dx_n = 0$$

$$\int_0^\infty \int_0^\infty \dots \int_0^\infty e^{-\sum_1^n x_i^2} H_{2m} \left( \frac{x_1}{n}, \frac{x_2}{n}, \dots, \frac{x_n}{n} \right)$$

$$H_{2m'} \left( \frac{x_1}{n}, \frac{x_2}{n}, \dots, \frac{x_n}{n} \right) dx_1 dx_2 \dots dx_n = 0$$

## Sciences Physiques et Chimiques

# Spectre infra-rouge à grande dispersion de $\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}_2\text{D}$

PAR

R. VAN RIET, C. COURTOY et M. de HEMPTINNE

(Institut St Louis, Bruxelles) (Faculté des Sciences, Namur)

(Université de Louvain)

RÉSUMÉ : Le spectre d'absorption infra-rouge, à grande dispersion, de la molécule  $\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}_2\text{D}$  est analysé entre  $700\text{ cm}^{-1}$  et  $3.030\text{ cm}^{-1}$ .

Le spectre est reproduit sous forme de planches de  $700\text{ cm}^{-1}$  à  $1200\text{ cm}^{-1}$ , de  $2140\text{ cm}^{-1}$  à  $2230\text{ cm}^{-1}$  et de  $2915\text{ cm}^{-1}$  à  $3030\text{ cm}^{-1}$ .

Les fréquences réduites au vide sont portées en regard des maxima d'absorption. L'interprétation de quelques bandes est discutée.

### INTRODUCTION

Nous avons étudié récemment <sup>(1)</sup> les spectres Raman à l'état liquide et à l'état gazeux d'une série de molécules deutéro-substituées de l'éthane ainsi que leurs spectres infra-rouges pris à dispersion moyenne. Ces derniers ont fait apparaître qu'il était indispensable de connaître le spectre infra-rouge à grande dispersion en vue de déterminer le type A, B ou C des bandes obtenues à dispersion moyenne ainsi que la structure de rotation de ces bandes.

Nous avons enregistré et mesuré les spectres d'absorption à grande dispersion uniquement dans les régions  $700\text{ cm}^{-1}$  à  $1233\text{ cm}^{-1}$ ,  $2140\text{ cm}^{-1}$ , à  $2230\text{ cm}^{-1}$  et  $2915\text{ cm}^{-1}$  à  $3030\text{ cm}^{-1}$ , l'usage du Perkin Elmer avec lequel nous avons prospecté tout le spectre depuis  $600\text{ cm}^{-1}$  jusqu'à  $3100\text{ cm}^{-1}$ , nous ayant montré que les régions omises n'offrent guère d'intérêt. Nous n'avons pas reproduit le spectre dans la région  $1175\text{ cm}^{-1}$  à  $1215\text{ cm}^{-1}$ , où l'on ne relève que quelques pics d'absorption peu intenses dont les fréquences sont : 1187,20 1191,97 1198,44 1208,53 1209,62 1210,82 1211,49 1212,41 1213,28  $\text{cm}^{-1}$ .

La technique expérimentale est identique à celle déjà décrite par Courtoy et de Hemptinne <sup>(2)</sup> et les manipulations des deutéro-éthanes sont similaires de celles des deutéro-éthylènes. Rappelons que



ces spectres ont été obtenus sur le spectrographe à réseau monté par le professeur M. Migeotte de l'Université de Liège. Les produits utilisés sont les mêmes pour les spectres Raman à l'état liquide, pour les spectres Raman à l'état gazeux, pour les spectres infra-rouges à dispersion moyenne et pour les spectres infra-rouges à grande dispersion. Les bandes d'absorption sont obtenues au spectrographe à réseau en utilisant une cellule de 15 cm de longueur. Nous ne possédons pas encore le spectre Raman de  $\text{CH}_2\text{D} - \text{CH}_2\text{D}$  à l'état gazeux : une grande partie de ce produit s'était décomposée lors d'un essai de spectre Raman excité par la raie de résonance du mercure. Un nouvel échantillon de  $\text{CH}_2\text{D} - \text{CH}_2\text{D}$  est en cours de préparation dans notre laboratoire.

### RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Comme les deutéro-éthylènes, les deutéro-éthanes sont de la catégorie dite « toupie asymétrique » comportant des bandes de type A, B ou C ou un mélange de ces types. Si l'on admet qu'il n'y a pas de rotation libre, que la configuration de l'éthane  $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$  soit du type « éclipse » ou du type « étoile », la préparation du deutéro-éthane  $\text{CH}_2\text{D} - \text{CH}_2\text{D}$  fournit nécessairement deux isomères inséparables chimiquement. Nous avons supposé ici, ce qui paraît actuellement établi, que la configuration de  $\text{CH}_2\text{D} - \text{CH}_2\text{D}$  est du type « étoile ». Dans ce cas, l'un des isomères a la symétrie  $\text{C}_{2h}$  (plan de symétrie  $\text{D}-\text{C}-\text{C}-\text{D}$ , axe d'ordre 2 perpendiculaire à ce plan, centre de symétrie), l'autre isomère a la symétrie  $\text{C}_2$  (axe d'ordre 2).

Les moments d'inertie principaux de  $\text{CH}_2\text{D} - \text{CH}_2\text{D}$  ont été calculés en admettant pour les constantes les valeurs suivantes <sup>(3)</sup> :

$\text{C}-\text{C} = 1,543 \text{ \AA}$	$m_{\text{H}} = 1,008132$
$\text{CD} = 1,402 \text{ \AA}$	$m_{\text{D}} = 2,014726$
$\widehat{\text{CCD}} = 109^\circ 37'$	$m_{\text{C}} = 12,00388$
$\widehat{\text{DCH}} = 109^\circ 19'$	
type $\text{C}_{2h}$ $I_x = 13,938566$	$10^{-40} \text{ gr/cm}^2$ d'où $A = 2,007846$
$I_y = 47,045443$	$10^{-40} \text{ gr/cm}^2$ $B = 0,594882$
$I_z = 50,166360$	$10^{-40} \text{ gr/cm}^2$ $C = 0,557873$
type $\text{C}_2$ $I_x = 14,306691$	$10^{-40} \text{ gr/cm}^2$ d'où $A = 1,956183$
$I_y = 49,377440$	$10^{-40} \text{ gr/cm}^2$ $C = 0,566787$
$I_z = 47,625012$	$10^{-40} \text{ gr/cm}^2$ $B = 0,587643$

On en déduit les valeurs suivantes :

$$\text{type } C_{2h} \left\{ \begin{array}{l} B + C = 1,152755 \\ 2 \left( A - \frac{B + C}{2} \right) = 2,862936 \end{array} \right.$$

$$\text{type } C_2 \left\{ \begin{array}{l} B + C = 1,154430 \\ 2 \left( A - \frac{B + C}{2} \right) = 2,757936 \end{array} \right.$$

On voit donc que pour les deux types de symétrie  $C_{2h}$  et  $C_2$  on a chaque fois  $B$  à peu près égal à  $C$ . On peut, dans ce cas, en première approximation, assimiler la molécule  $\text{CH}_2\text{D} - \text{CH}_2\text{D}$  à une molécule de type « toupie symétrique ». Les bandes sont alors du type parallèle ou du type perpendiculaire. Nous avons appliqué à quelques-unes d'entre elles les formules de la toupie symétrique. Ce sont, pour le type parallèle :

$$R(J) = \nu_0 + (B + C) (J + 1)$$

$$P(J) = \nu_0 - (B + C) J$$

en prenant  $B' = B''$  et  $C' = C''$ .

Pour le type perpendiculaire :

$$R_q(K) = \nu_0 + \left( A' - \frac{B' + C'}{2} \right) (2K + 1) + \left[ \left( A' - \frac{B' + C'}{2} \right) - \left( A'' - \frac{B'' + C''}{2} \right) \right] K^2$$

$$P_q(K) = \nu_0 - \left( A' - \frac{B' + C'}{2} \right) (2K - 1) + \left[ \left( A' - \frac{B' + C'}{2} \right) - \left( A'' - \frac{B'' + C''}{2} \right) \right] K$$

Nous obtenons ainsi, comme le montrent les tableaux ci-après, un accord satisfaisant entre les raies calculées et les valeurs expérimentales. En vue de serrer la réalité de plus près, nous avons ensuite considéré  $\text{CH}_2\text{D} - \text{CH}_2\text{D}$  comme rotateur asymétrique. Dans le but de différencier les bandes de types A, B, C, des deux molécules  $\text{CH}_2\text{D} - \text{CH}_2\text{D}$  isomères dont les spectres expérimentaux se recouvrent et s'enchevêtrent mutuellement, nous avons calculé les différents niveaux de rotation depuis  $J = 0$ , jusqu'à  $J = 10$ . Nous nous sommes servis des formules

$$F(J) = \frac{1}{2} (A + C) J(J + 1) + \frac{1}{2} (A - C) E_\tau$$

et des tables de King, Hainer et Cross <sup>(4)</sup> donnant  $E_z^I(x)$  depuis  $x = -1$  jusqu'à  $x = 0$ .

Les interpolations ont été faites pour  $x = \frac{2B - A - C}{A - C} \cong -0,950$   
( $C_{2h}$ ) et  $x \cong -0,970$  ( $C_2$ )

Les formules utilisées permettent de construire pour l'isomère de symétrie  $C_{2h}$  et pour l'isomère de symétrie  $C_2$  le spectre théorique de rotation d'une bande de type A, de type B, de type C. Nous avons constaté ainsi qu'il est très difficile de différencier avec certitude, tant pour l'isomère  $C_{2h}$  que pour l'isomère  $C_2$ , une bande de type B d'une bande de type C. Pour un même isomère les pics d'absorption des types B et C, Q (J), correspondant à la règle de sélection  $\Delta J = 0$  se recouvrent presque parfaitement (souvent à moins de  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  près).

On n'obtient donc pratiquement qu'un spectre théorique unique, de type perpendiculaire, au lieu des deux spectres différents, l'un de type B, l'autre de type C, escomptés.

Si l'on compare l'un à l'autre les spectres théoriques du type perpendiculaire dans les deux isomères, on observe que les raies Q (J) pour  $C_{2h}$  sont plus étalées que les raies Q (J) pour  $C_2$  : pour les pics Q (J) les plus éloignés du centre, la différence atteint  $0,6 \text{ cm}^{-1}$ . En outre, une absorption peu prononcée et proche de  $\nu_0$  se marque pour les bandes de type C de  $C_{2h}$  et  $C_2$ , tandis que les bandes de type B ont un minimum central proche de  $\nu_0$ .

Pour les bandes du type A, on observe dans les deux isomères, un maximum central d'absorption très intense accompagné de raies de rotation P(J) et R(J) ayant un espacement sensiblement constant.

La classification des bandes observées en bandes de type A,B,C, peut donc être partiellement déduite à partir du spectre théorique du rotateur asymétrique. Des renseignements complémentaires très importants seront fournis par la connaissance du spectre Raman de  $\text{CH}_2\text{D} - \text{CH}_2\text{D}$  à l'état gazeux, du spectre Raman de polarisation et par l'analyse des vibrations propres de la molécule. Dans le présent travail, nous nous bornerons à utiliser les formules de la « toupie symétrique ». Elles donnent un accord satisfaisant entre les valeurs théoriques et les valeurs observées et sont appliquées à quelques bandes caractéristiques.

*Bande à  $744,29 \text{ cm}^{-1}$*

Il y a un maximum central qui paraît dédoublé. Ce maximum ne

coïncide pas avec  $\nu_0$ , ce qui est conforme aux prévisions théoriques. Les raies de rotation  $P_Q(K)$  et  $R_Q(K)$  peuvent être retrouvées (tableau 1) par les formules :

$$P_Q(K) = 744,29 - 1,474 (2K - 1) + 0,008 K^2$$

$$R_Q(K) = 744,29 + 1,474 (2K + 1) + 0,008 K^2$$

On aurait ainsi pour le niveau supérieur :  $A' - \frac{B' + C'}{2} = 1,474$

pour le niveau inférieur :  $A'' - \frac{B'' + C''}{2} = 1,466$

Ces valeurs sont à rapprocher des valeurs calculées, à savoir, 1,436468 pour  $C_{2h}$  et 1,378968 pour  $C_2$

TABLEAU 1. — Bande à  $744,29 \text{ cm}^{-1}$

$P_Q$			$R_Q$		
K	$\nu$ calc.	$\nu$ exp. (vide)	K	$\nu$ calc.	$\nu$ exp. (vide)
0	—	—	0	—	—
1	742,83	—	1	—	—
2	739,90	740,52	2	751,59	751,76
3	736,99	737,07	3	754,58	754,63
4	734,10	734,05	4	757,69	757,69
5	731,22	731,19	5	760,70	760,61
6	728,37	728,47	6	763,74	763,79
7	725,52	725,50	7	766,77	766,88
8	722,69	722,76	8	769,86	769,70

Bande à  $791,19 \text{ cm}^{-1}$ . Comme la bande précédente, celle-ci possède également un maximum central très intense et qui paraît dédoublé.

Les valeurs obtenues pour  $A - \frac{B + C}{2}$  sont les mêmes pour le niveau supérieur et pour le niveau inférieur : il n'y a donc pas de terme en  $K^2$  dans les formules qui donnent les raies de rotation :

$$P_Q(K) = 791,19 - 1,499 (2K - 1)$$

$$R_Q(K) = 791,19 + 1,499 (2K + 1)$$



On a ainsi, tant pour l'état excité que pour l'état fondamental, la valeur 1,499 pour  $A - \frac{B+C}{2}$  ; cette dernière valeur s'écarte encore davantage des valeurs obtenues en utilisant les données géométriques proposées par Hansen et Dennison <sup>(3)</sup>.

Les valeurs calculées et observées sont réunies au tableau 2.

TABLEAU 2. — Bande à 791,19 cm<sup>-1</sup>

P <sub>Q</sub> (K)			R <sub>Q</sub> (K)		
K	$\nu$ calc.	$\nu$ exp. (vide)	K	$\nu$ calc.	$\nu$ exp. (vide)
0	—	—	0	—	—
1	789,79	789,70	1	—	—
2	786,69	786,79	2	798,69	798,69
3	783,69	783,61	3	801,68	801,60
4	780,70	780,62	4	804,68	804,43
5	777,70	777,55	5	807,68	807,67
6	774,70	774,56	6	810,68	810,91
7	771,70	771,89	7	813,68	813,91
8	—	—	8	816,67	817,21

*Région de 2140 cm<sup>-1</sup> à 2232 cm<sup>-1</sup>*

On observe dans cette région deux bandes de type parallèle dont les maxima centraux sont situés respectivement à 2181,22 cm<sup>-1</sup> et 2191,81 cm<sup>-1</sup>. La bande à 2181,22 cm<sup>-1</sup> possède un maximum central qui paraît double. Les raies de rotation sont calculées avec une bonne approximation (voir tableaux 3 et 4) en utilisant les formules :

$$R(J) = 2191,81 + 1,13 (J + 1) \quad \text{et la formule :}$$

$$P(J) = 2191,81 - 1,13 J \quad P(J) = 2181,59 - 1,19 J$$

Nous avons calculé les moments d'inertie des deux molécules isomères CH<sub>2</sub>D — CH<sub>2</sub>D en adoptant les données numériques de distances et d'angles de Hansen et Dennison <sup>(3)</sup>. Ces valeurs sont différentes de celles de L. G. Smith <sup>(5)</sup>, et plus récentes. Or avec les données géométriques dont nous nous sommes servis, la constante B + C prend des valeurs numériques fort voisines, soit 1,152755, pour la molécule de symétrie C<sub>2h</sub> et 1,154430 pour la molécule de type C<sub>2</sub>.

TABLEAU 3. — Bande à 2181,59  $\text{cm}^{-1}$ 

$$P(J) = 2181,59 - 1,19 J$$

J	$\nu$ calc.	$\nu$ exp. (vide)	J	$\nu$ calc.	$\nu$ exp. (vide)
0	2181,59	—	17	2161,36	2161,48
1	2180,40	2180,35	18	2160,17	2160,32
2	2179,21	—	19	2158,98	2159,14
3	2178,02	2177,96	20	2157,79	2157,90
4	2176,83	2176,78	21	2156,60	2156,67
5	2175,64	2175,60	22	2155,41	2155,43
6	2174,45	2174,25	23	2154,22	2154,19
7	2173,26	2173,43	24	2153,03	2153,09
8	2172,07	2172,10	25	2151,84	2151,91
9	2170,88	2170,89	26	2150,65	2150,76
10	2169,69	2169,47	27	2149,46	2149,32
11	2168,50	2168,44	28	2148,27	2148,13
12	2167,31	2167,26	29	2147,08	2147,14
13	2166,12	2166,01	30	2145,89	2145,95
14	2164,93	2165,04	31	2144,70	2144,66
15	2163,74	2163,74	32	2143,51	2143,44
16	2162,55	2162,50			

Comme les constantes expérimentales sont respectivement 1,13 et 1,19, nous avons recalculé les moments d'inertie en adoptant pour la molécule  $\text{CH}_2\text{D} - \text{CH}_2\text{D}$  les valeurs des constantes géométriques de Smith <sup>(5)</sup> : nous pensions que la différence de 0,06 entre 1,19 et 1,13 pourrait permettre de dire à quel isomère,  $\text{C}_{2h}$  ou  $\text{C}_2$ , appartiennent les deux bandes parallèles observées. Nous avons obtenu les valeurs  $B + C = 1,158134$  pour  $\text{C}_{2h}$  et  $B + C = 1,161183$  pour  $\text{C}_2$ . Les nouvelles valeurs théoriques de  $B + C$ , s'approchent légèrement plus que les précédentes (1,152755 et 1,154430) de la valeur expérimentale 1,19. Il est possible que si l'on modifiait convenablement les constantes géométriques, les valeurs des constantes  $B + C$  des deux types  $\text{C}_{2h}$  et  $\text{C}_2$ , en s'écartant davantage l'une de l'autre, se rapprocheraient des valeurs expérimentales. D'autre part, il faut noter que les valeurs théoriques des constantes telles que nous les avons évaluées négligent les corrections de Coriolis et l'anharmonicité.

Entre les deux maxima d'absorption 2181,22  $\text{cm}^{-1}$  et 2191,81  $\text{cm}^{-1}$  on observe une superposition des raies de rotation des deux bandes.

TABLEAU 4. — Bande à 2191,81 cm<sup>-1</sup>

R(J) = 2191,81 + 1,13 (J + 1)			P(J) = 2191,81 — 1,13 J		
J	$\nu$ calc.	$\nu$ exp. (vide)	J	$\nu$ calc.	$\nu$ exp. (vide)
0	2192,94	2192,79	0	2191,81	2191,81
1	2194,07	—	1	2190,68	2190,52
2	2195,19	2195,03	2	2189,55	2189,42
3	2196,32	2196,18	3	2188,42	2188,24
4	2197,45	2197,45	4	2187,30	2187,13
5	2198,59	2198,48	5	2186,17	2185,76
6	2199,71	2199,68			
7	2200,83	2200,92			
8	2201,96	2201,99			
9	2203,09	2203,07			
10	2204,22	2204,44			
11	2205,35	2205,35			
12	2206,47	2206,26			
13	2207,60	2207,52			
14	2208,73	2208,22			
15	2209,85	2209,69			
16	2210,98	2211,34			
17	2212,11	2212,52			
18	2213,24	2213,54			
19	2214,37	2214,55			
20	2215,50	2215,59			
21	2216,63	2216,51			
22	2217,75	2217,51			
23	2218,88	2218,69			
24	2220,01	2219,71			
25	2221,14	2220,83			
26	2222,26	2222,01			
27	2223,39	2223,14			
28	2224,52	2224,31			
29	2225,65	2225,40			
30	2226,78	2226,50			
31	2227,91	2227,91			
32	2229,03	2229,16			
33	2230,16	2230,21			
34	2231,29	2231,45			

La formule  $P(J) = 2191,81 - 1,13 J$  permet de les retrouver avec une bonne approximation, tandis que l'écart entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales atteint  $0,4 \text{ cm}^{-1}$  si on les calcule par la formule  $R(J) = 2181,59 + 1,19 (J + 1)$ .

On peut remarquer pour cette bande que les raies de rotation,  $P(J)$ , calculées par la formule  $P(J) = 2191,81 - 1,13 J$  pour des valeurs de  $J$  supérieures à 5 sont noyées dans la bande voisine et n'ont donc pas été reprises au tableau 4.

*Région de  $2915 \text{ cm}^{-1}$  à  $3030 \text{ cm}^{-1}$*

Cette région comporte au moins 2 bandes, et probablement davantage, dont les raies de rotation se recouvrent mutuellement. L'une des bandes s'étend vers les hautes fréquences et est du type perpendiculaire. L'autre s'étend vers les basses fréquences et présente l'espacement des bandes parallèles. Entre ces deux séries de raies de rotation se situent quatre maxima d'absorption. Les raies de rotation  $P(J)$  d'une bande parallèle peuvent être retrouvées par la formule  $P(J) = 2946,47 - 1,18 J$ , comme indiqué au tableau 5.

TABLEAU 5. — Bande à  $2946,47 \text{ cm}^{-1}$

$$P(J) = 2946,47 - 1,18 J$$

J	$\nu$ calc.	$\nu$ exp. (vide)	J	$\nu$ calc.	$\nu$ exp. (vide)
0	2946,47	—	14	2929,95	2929,44
1	2945,29	—	15	2928,77	2928,51
2	2944,11	2944,00	16	2927,59	2927,05
3	2942,93	2942,81	17	2926,41	—
4	2941,75	2941,58	18	2925,23	2925,76
5	2940,57	2940,47	19	2924,05	2924,23
6	2939,39	2939,26	20	2922,87	2923,13
7	2938,21	2938,44	21	2921,69	2921,92
8	2937,03	2936,77	22	2920,51	2920,73
9	2935,85	2935,69	23	2919,33	2919,71
10	2934,67	2934,51	24	2918,15	2918,11
11	2933,49	2933,28	25	2916,97	2916,84
12	2932,31	2932,18	26	2915,79	2915,46
13	2931,13	2930,83			



## CONCLUSIONS

Dans le spectre de la molécule  $\text{CH}_2\text{D} - \text{CH}_2\text{D}$ , les bandes de type parallèle qui ont été étudiées donnent pour la constante  $B + C$  les trois valeurs : 1,19 1,18 et 1,13, ce qui paraît indiquer que les bandes  $2181,59 \text{ cm}^{-1}$  et  $2946,47 \text{ cm}^{-1}$  appartiennent à l'un des isomères, tandis que  $2191,81 \text{ cm}^{-1}$  appartient à l'autre isomère. Toutefois les valeurs théoriques de  $B + C$  dans l'état fondamental pour les deux molécules isomères sont en discordance avec les valeurs expérimentales. Les bandes de type perpendiculaire donnent pour  $2 \left( A - \frac{B + C}{2} \right)$ , dans l'état fondamental, les valeurs 2,932 et 2,998, tandis que les valeurs théoriques sont, pour la même constante dans l'état fondamental 2,757936 et 2,862936.

En terminant ce travail, nous remercions tout spécialement le professeur M. MIGEOTTE pour l'usage du spectrographe à réseau et l'aide constante apportée pendant la prise des spectres à la Station scientifique du Jungfraujoch. Nous remercions la Direction et le personnel de cette institution de l'hospitalité qui fut accordée à deux d'entre nous dans les laboratoires de la Station. Nous remercions également le Centre de Chimie physique moléculaire et le F.N.R.S. pour l'aide financière qu'ils nous ont apportée. Nous disons enfin notre gratitude à G. MAES et J. REMY qui nous ont aidés au cours de ce travail.

Université de Louvain,  
Laboratoire de Physique nucléaire et moléculaire.

## LITTÉRATURE

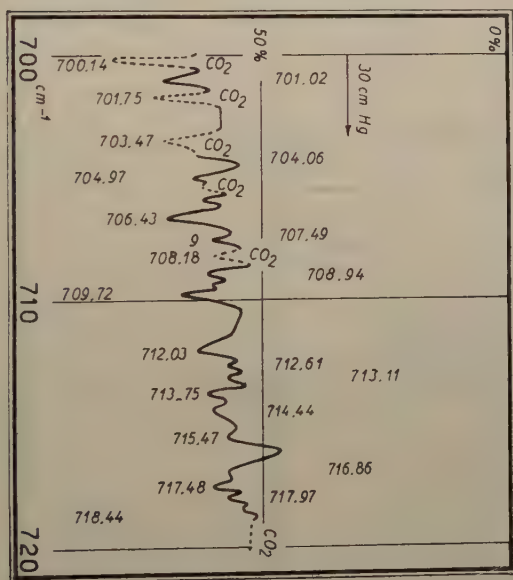
- (1) R. VAN RIET et M. DE HEMPTINNE, *Bull. Acad. Roy. Belg.* (1953).
  - (2) C. COURTOY et M. DE HEMPTINNE, *Ann. Soc. Scient. Bruxelles*, 25 juin, p. 82, (1952).
  - (3) G. E. HANSEN et E. M. DENNISON, *J. Chem. Phys.* **20**, 313, (1952).
  - (4) KING, HAINER et CROSS, *J. Chem. Phys.* **11**, 27 (1943).
  - (5) L. G. SMITH, *Phys. Rev.* **61**, 386 (1942).
-

Les planches ci-après (I à VII) donnent les fréquences réduites au vide et les intensités relatives sont exprimées en % d'absorption. A la planche III, l'indication de pression 30 cm Hg doit être remplacée par 20 cm Hg.

Dans la région  $700\text{ cm}^{-1}$  à  $720\text{ cm}^{-1}$  (planche I) des absorptions dues au  $\text{CO}_2$  se présentent en même temps que celles de l'éthane. De même, à la planche VII, les absorptions dues à la vapeur d'eau rendent certaines mesures douteuses entre  $3010\text{ cm}^{-1}$  —  $3030\text{ cm}^{-1}$ . Dans ces cas le tracé des courbes d'absorption a été fait en traits interrompus.

Nous avons interverti l'ordre des planches II et III, IV et V, VI et VII, afin d'en faciliter la vue d'ensemble.

PLANCHE I. — Cuve d'absorption : 15 cm.



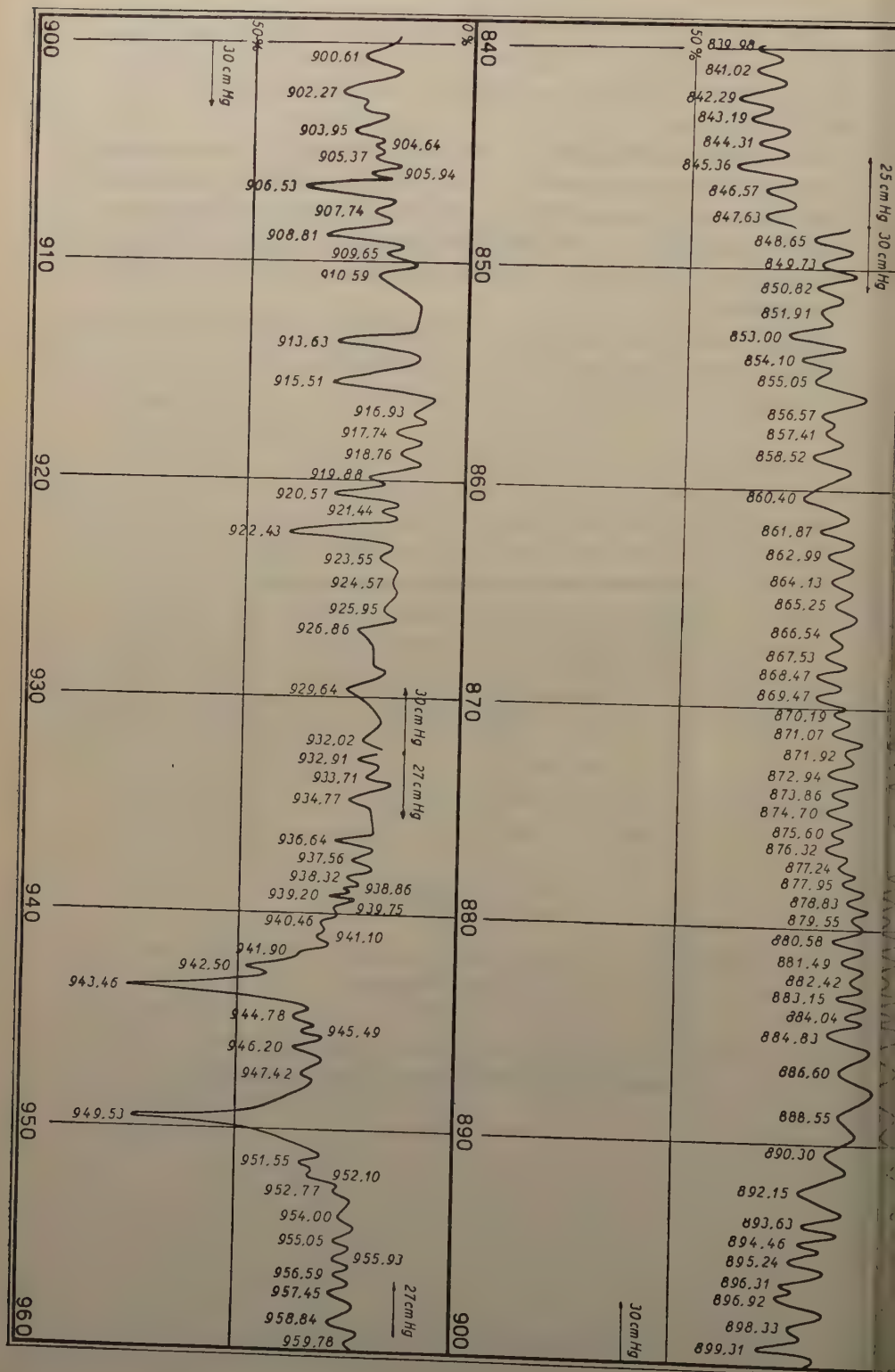


PLANCHE II. — Cuve d'absorption : 15 cm.

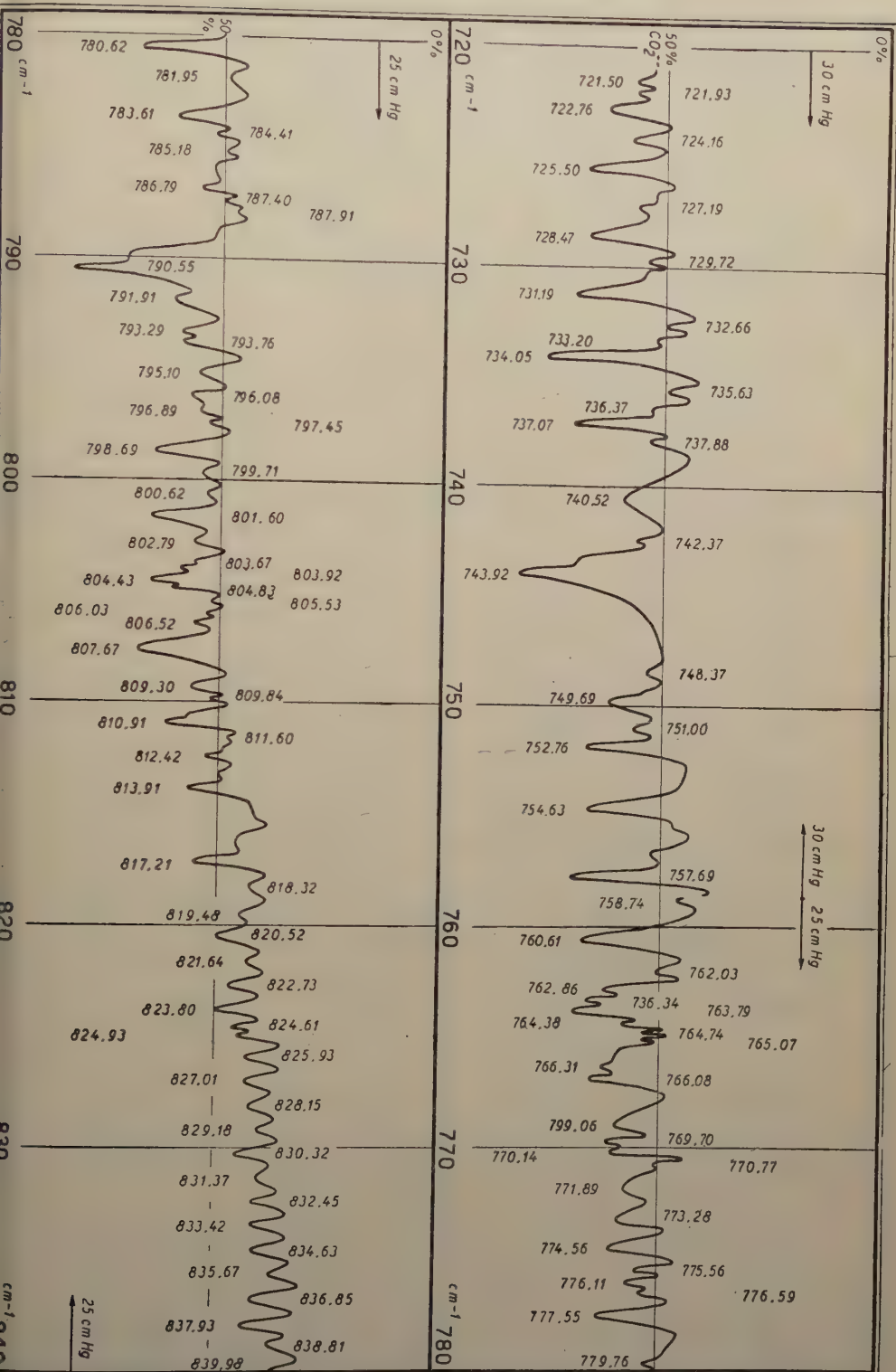
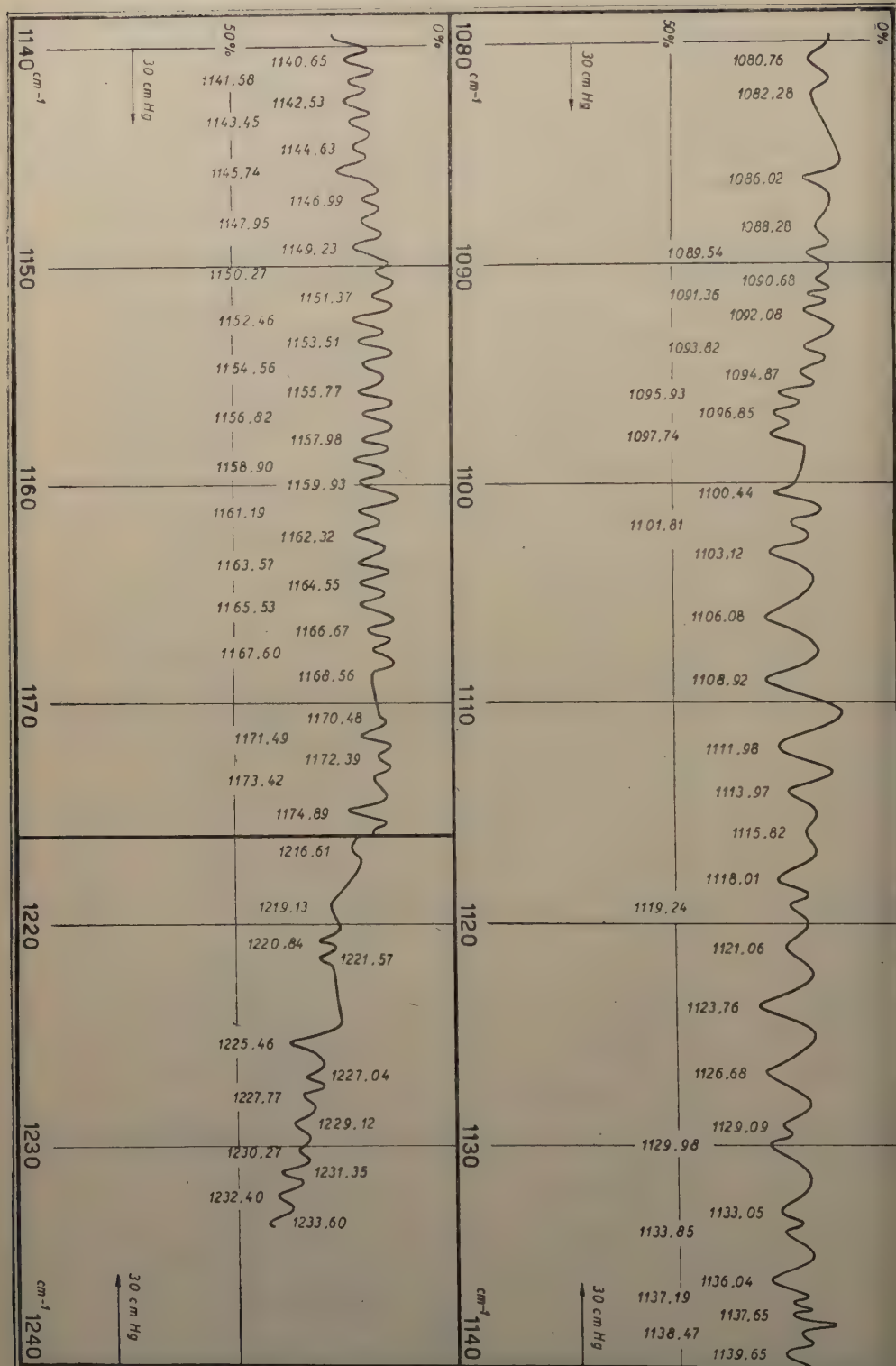
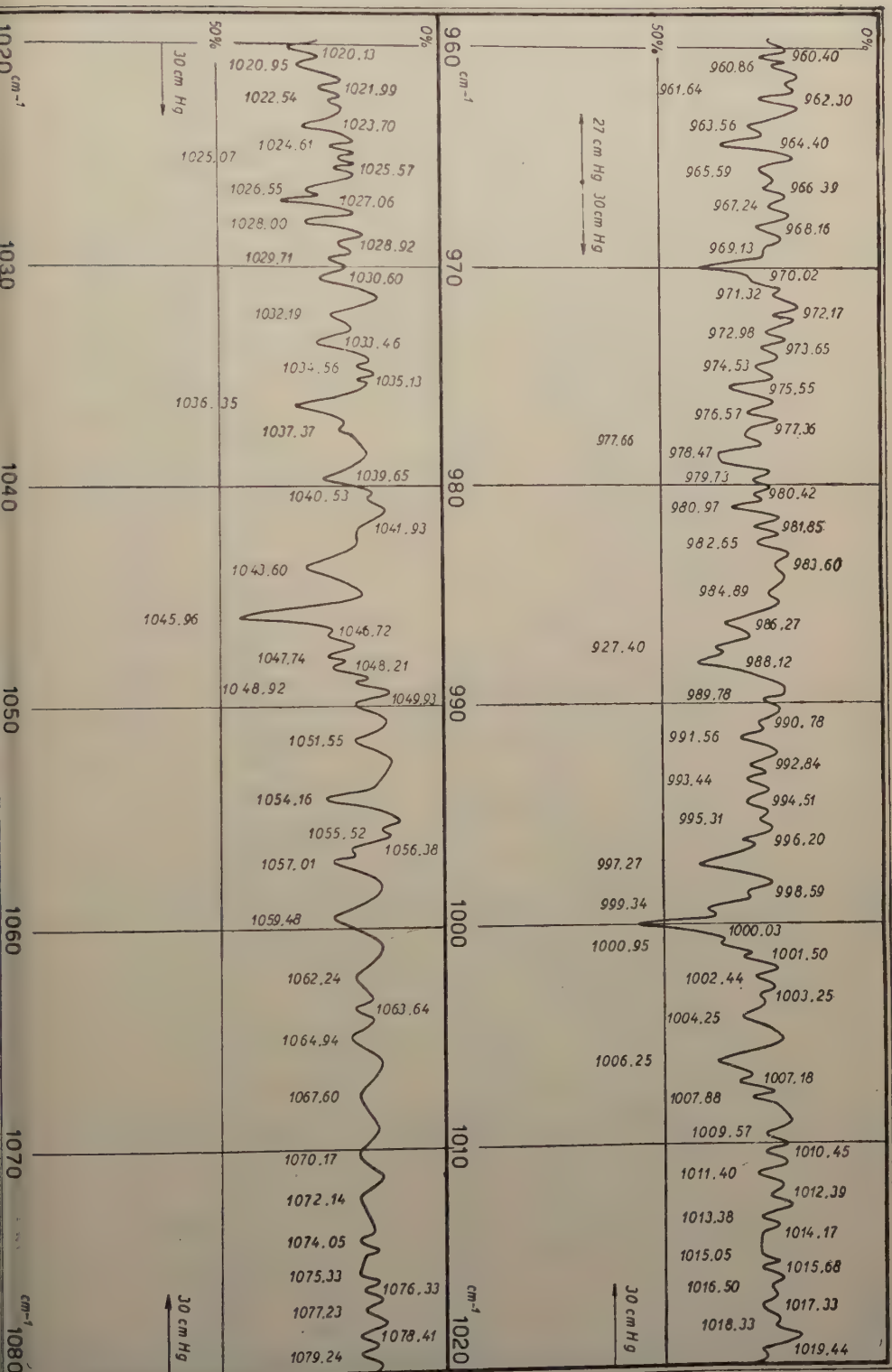
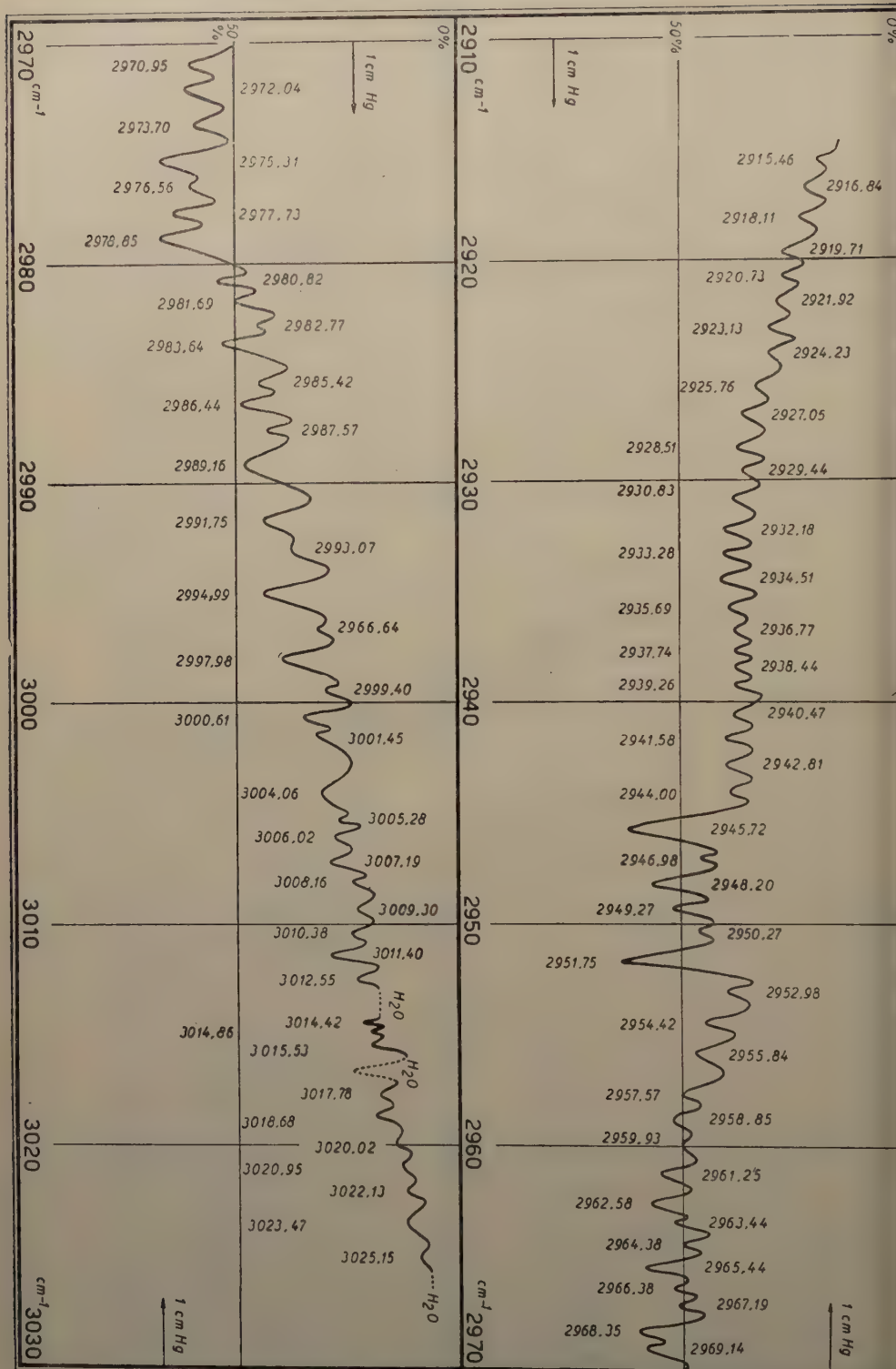


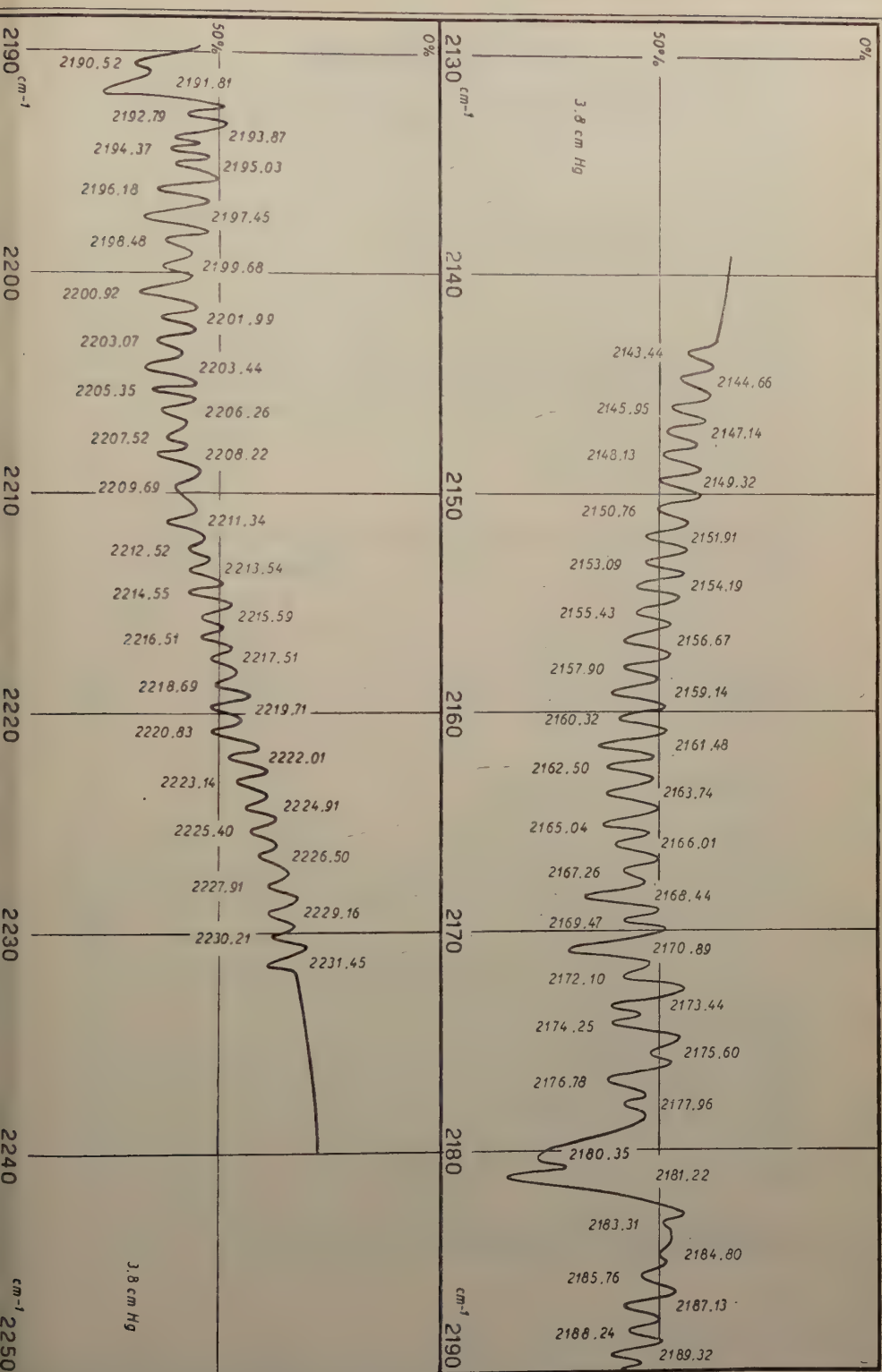


PLANCHE V. — Cuve d'absorption : 15 cm.











# Spectre infra-rouge à grande dispersion des $C_2H_2D_2$ cis et trans

PAR

J. CHARETTE, C. COURTOY\* et M. de HEMPTINNE

RÉSUMÉ. — Le spectre infra-rouge d'un mélange de  $C_2H_2D_2$  cis et trans est étudié à grande dispersion dans les régions allant de 700 à 1120  $cm^{-1}$ , de 1240 à 1390  $cm^{-1}$ , de 2220 à 2270  $cm^{-1}$  et de 2970 à 3160  $cm^{-1}$ . Quelques structures de rotation sont analysées par les formules du rotateur symétrique.

## INTRODUCTION

Après l'étude qui en avait été faite à dispersion moyenne <sup>(1)</sup>, les spectres d'absorption infra-rouge des différents deutéroéthylènes ont été repris systématiquement au moyen d'un spectrographe à réseau. Pour les bisubstitués cis et trans, on s'est limité jusqu'à présent aux quatre régions mentionnées ci-dessus, où sont situées des bandes d'absorption intéressantes. D'autre part, on a dû négliger les régions où l'absorption par l'eau ou le  $CO_2$  était trop intense.

## TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

Les spectres que nous présentons ont été obtenus au moyen du spectrographe à prisme et réseau monté par le professeur Migeotte à l'Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège. Ils ont été pris à la station scientifique du Jungfraujoch comme ceux du  $C_2H_3D$  et dans les mêmes conditions expérimentales <sup>(2)</sup>. Rappelons que la constante de l'appareil a été recalculée au moyen des données suivantes. Pour la région spectrale allant de 700 à 900  $cm^{-1}$ , nous avons employé comme précédemment les deux raies de l'eau à 1596,24  $cm^{-1}$  et 1594,44  $cm^{-1}$ , prises dans le deuxième ordre du réseau. Pour la région allant de 900 à 1120  $cm^{-1}$ , les raies  $P_3$  à  $P_8$  de la bande du CO à 2150  $cm^{-1}$  prise dans le deuxième ordre du réseau, en diminuant les valeurs données par Rao <sup>(3)</sup> de 0,11  $cm^{-1}$ . Cette correction

\* Faculté des Sciences de Namur

a été suggérée par le Dr E. K. Plyler du National Bureau of Standards à Washington. Pour la région allant de 1240 à 1390  $\text{cm}^{-1}$ , 21 raies de l'eau ont été choisies, en prenant les fréquences données par Benedict (<sup>4</sup>). Pour la région allant de 2220 à 2270  $\text{cm}^{-1}$ , dix raies du  $\text{CO}_2$  ont été employées, en prenant pour leurs fréquences, les valeurs données par A. H. Nielsen et Y. T. Yao (<sup>5</sup>). Enfin, la constante pour la région s'étendant de 2970 à 3160  $\text{cm}^{-1}$  a été recalculée en utilisant dans le troisième ordre du réseau, la raie d'émission du mercure à 8856,9  $\text{cm}^{-1}$ . Cette dernière valeur résulte de tout un ensemble de mesures sur les raies du mercure.

Les valeurs indiquées pour les fréquences sont toutes ramenées au vide. L'erreur sur les mesures croît avec les fréquences. Nous estimons sa limite supérieure égale à 0,05  $\text{cm}^{-1}$  pour les fréquences inférieures à 1000  $\text{cm}^{-1}$ , égale à 0,1  $\text{cm}^{-1}$  pour les fréquences comprises entre 1000 et 2500  $\text{cm}^{-1}$  et égale à 0,2  $\text{cm}^{-1}$  pour les fréquences comprises entre 2900 et 3200  $\text{cm}^{-1}$ .

Pour tous les spectres présentés ici, la longueur de la cuve d'absorption était égale à 15 cm.

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Nous avons reproduit dans les planches I à IX les courbes d'absorption obtenues, à l'exception de la région allant de 2220 à 2270  $\text{cm}^{-1}$ . Dans cette région, nous avons relevé une bande de type A centrée à 2253,69  $\text{cm}^{-1}$ . La structure de rotation s'étend vers les basses fréquences jusque 2220  $\text{cm}^{-1}$ , tandis que vers les hautes fréquences, elle est cachée par l'absorption du  $\text{CO}_2$ . Il en est de même des bandes trouvées à faible dispersion à 2273  $\text{cm}^{-1}$  (type A) et à 2306  $\text{cm}^{-1}$  (type B), au moyen du spectrographe Perkin Elmer travaillant sous vide.

En plus des régions indiquées dans les planches, où l'absorption par l'eau rend les mesures imprécises ou impossibles, il y a lieu de noter que la raie à 720.51  $\text{cm}^{-1}$  provient du  $\text{CO}_2$  atmosphérique, ainsi probablement que les raies à 708.15, 705.38 et 701.77  $\text{cm}^{-1}$ . Enfin, les raies situées à 943.39 et 1000.04  $\text{cm}^{-1}$  proviennent vraisemblablement du  $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$  présent en faible quantité dans le cis trans.

## DISCUSSION DES RÉSULTATS

Les deux molécules étudiées appartiennent, comme tous les éthy-

lènes, à la classe des rotateurs asymétriques ou « toupies asymétriques ». Les constantes en ont été calculées au moyen des données suivantes :

$$\begin{array}{ll} \text{CH} = 1,071 \text{ A} & m_{\text{H}} = 1,008132 \\ \text{CC} = 1,353 \text{ A} & m_{\text{D}} = 2,014726 \\ \text{angle HCH} = 119^{\circ}55' & m_{\text{C}} = 12,00388 \end{array}$$

Les dimensions sont celles données par Gallaway et Barker <sup>(6)</sup>. Les masses, en unités atomiques, sont données par Herzberg <sup>(7)</sup>.

On en déduit les moments d'inertie (en unité  $10^{-40}$  gr cm<sup>2</sup>) et les constantes de rotation (en cm<sup>-1</sup>) repris dans le tableau suivant :

	cis	trans
$I_a$	8,432490	8,058867
$I_b$	32,991376	33,557389
$I_c$	41,423866	41,616256
A	3,318891	3,472761
B	0,848297	0,833989
C	0,675613	0,672490

On peut essayer, en première approximation, de considérer ces molécules comme des toupies symétriques, les valeurs de B et de C étant du même ordre de grandeur et assez différentes de la valeur de A.

Les bandes de type B et C répondraient alors aux formules relatives aux bandes perpendiculaires de la toupie symétrique : <sup>(8)</sup>

$${}^P Q(K) = \nu_0 - (2K - 1) a + (a - b) K^2$$

$${}^R Q(K) = \nu_0 + (2K - 1) a + (a - b) K^2$$

en posant :

$$a = A' - B'$$

$$b = A'' - B''$$

$$B = \frac{B + C}{2}$$

dans lesquelles les ' réfèrent au niveau vibratoire supérieur et les '' au niveau inférieur.

Tandis que les bandes de type A répondraient aux formules relatives aux bandes parallèles de la toupie symétrique :

$$R(JK) = \nu_0 + 2B' + (3B' - B'') J + (B' - B'') J^2 + (a - b) K^2$$

$$Q(JK) = \nu_0 + (B' - B'') J (J + 1) + (a - b) K^2$$

$$P(JK) = \nu_0 - (B' + B'') J + (B' - B'') J^2 + (a - b) K^2$$

ou, en supposant  $a = b$  et  $B' = B''$ ,

$$R(J) = \nu_0 + 2B'' + 2B'' J$$

$$P(J) = \nu_0 - 2B'' J$$

Les tableaux I à V donnent les résultats de cette analyse. La bande correspondant à la vibration que nous appellerons  $\nu_7$  <sup>(a)</sup> du trans est de type C. Le maximum central est situé à 726,31 cm<sup>-1</sup> et les branches <sup>P</sup>Q et <sup>R</sup>Q sont données, d'une manière assez peu satisfaisante d'ailleurs, par les formules :

$${}^PQ(K) = 726,6 - 2,703 (2K - 1) - 0,018 K^2$$

$${}^RQ(K) = 726,6 + 2,703 (2K + 1) - 0,018 K^2$$

donnant pour  $b$  la valeur expérimentale 2.721 cm<sup>-1</sup>, contre la valeur théorique 2.719 cm<sup>-1</sup>.

TABLEAU I. — Bande C centrée à 726.31 cm<sup>-1</sup>  $\nu_7$  trans

$${}^PQ(K) = 726,6 - 2,703 (2K - 1) - 0,018 K^2$$

$${}^RQ(K) = 726,6 + 2,703 (2K + 1) - 0,018 K^2$$

K	<sup>P</sup> Q(K)		<sup>R</sup> Q(K)	
	$\nu$ exp.	$\nu$ calc.	$\nu$ exp.	$\nu$ calc.
0			729.28	729.30
1	723,86	723,90	734,97	734,69
2	718,58	718,42	740.67	740.04
3	712.73	712.92	745.38	745.36
4	707.52	707.39	749.69	750.64
5	701.77	701.82	755.58	755.88
6			761.44	761.09
7			766.18	766.26
8			771.26	771.40
9			777.19	776.50
10			781.86	781.56
11			786.56	786.59
12			791.22	791.58

(<sup>a</sup>) La numérotation des vibrations dérive de celle donnée par Herzberg pour le C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; elles ont été définies lors de l'étude faite à dispersion moyenne.



TABLEAU II. — Bande C centrée à  $842.46 \text{ cm}^{-1}$ .  $\nu_7$  cis

$${}^P Q(K) = 842.30 - 2.57 (2K - 1) + 0.015 K^2$$

$${}^R Q(K) = 842.30 + 2.57 (2K + 1) + 0.015 K^2$$

K	${}^P Q(K)$		${}^R Q(K)$	
	$\nu$ exp.	$\nu$ calc.	$\nu$ exp.	$\nu$ calc.
0			844.53	844.87
1	839.67	839.73	849.76	850.02
2	834.49	834.65	855.28	855.21
3	829.56	829.58	860.37	860.42
4	824.46	824.55	865.51	865.67
5	819.48	819.55	871.04	870.95
6	814.50	814.57	876.37	876.25
7	809.80	809.63	880.76	880.85
8	804.62	804.71	887.17	886.95
9	799.64	799.82	892.40	892.34
10	795.21	794.97	897.57	897.77
11	789.85	790.14	903.09	903.22
12	785.45	785.35	908.62	908.71
13	780.42	780.58	914.25	914.23
14	775.66	775.85	919.90	919.77
15	771.26	771.15	925.41	925.34
16	766.18	766.47	931.15	930.95
17	761.93	761.83	936.75	936.59
18	757.32	757.21	941.59	941.73
19	752.79	752.63	947.91	947.95

La bande de type C centrée à  $842.46 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration dénommée  $\nu_7$  du cis; elle est donnée avec une bonne approximation par les formules :

$${}^P Q(K) = 842.30 - 2.57 (2K - 1) + 0.015 K^2$$

$${}^R Q(K) = 842.30 + 2.57 (2K + 1) + 0.015 K^2$$

d'où une valeur de  $b = 2.555 \text{ cm}^{-1}$  en bon accord avec la valeur théorique 2.557.

De même, la bande de type C centrée à  $987.81 \text{ cm}^{-1}$  répond assez bien aux formules :

$${}^P Q(K) = 987.63 - 2.68 (2K - 1) - 0.04 K^2$$

$${}^R Q(K) = 987.63 + 2.68 (2K + 1) - 0.04 K^2$$

TABLÉAU III. — Bande C centrée à 987.81.  $\nu_4$  trans

$${}^PQ(K) = 987.63 - 2.68 (2K - 1) - 0.04 K^2$$

$${}^RQ(K) = 987.63 + 2.68 (2K - 1) + 0.04 K^2$$

K	${}^PQ(K)$		${}^RQ(K)$	
	$\nu$ exp.	$\nu$ calc.	$\nu$ exp.	$\nu$ calc.
0			990.33	990.31
1	985.37	984.91	995.47	995.63
2	979.56	979.43	1001.25	1000.87
3	973.99	973.87	1006.07	1006.03
4	968.27	968.23	1011.06	1011.11
5	962.53	962.51	1016.14	1016.11
6	956.73	956.71	1021.09	1021.03
7	950.88	950.83	1025.91	1025.87
8	944.78	944.87	1030.66	1030.63
9	938.70	938.83	1035.44	1035.31
10	932.59	932.71	1039.78	1039.91
11	926.71	926.51	1044.33	1044.43
12	919.90	920.23	1049.08	1048.95
13	914.25	914.39	1053.28	1053.75
14	907.22	907.43	1057.64	1057.51
15	901.18	900.91	1061.10	1061.71
16	894.10	894.31	1065.62	1065.83
17	887.66	887.63	1070.19	1069.87
18	880.76	880.87	1074.41	1073.83

Elle correspond à la vibration  $\nu_4$  du trans et donne pour  $b$  la valeur  $2.72 \text{ cm}^{-1}$ . La vibration  $\nu_6$  du cis doit donner une bande de type A que le « Product Rule » permet de fixer approximativement vers  $1030 \text{ cm}^{-1}$ . C'est une bande faible trop proche de la forte bande 987.81 pour pouvoir fixer son centre par la seule étude infra-rouge. Cependant, nous remarquons entre  $1065$  et  $1105 \text{ cm}^{-1}$  une série de raies d'espacement moyen  $1,446 \text{ cm}^{-1}$  qui peuvent très bien faire partie de la branche R d'une bande A qui pourrait être centrée à  $1034.86$  ou  $1039.34 \text{ cm}^{-1}$ .

Les bandes centrées à  $1298.84$  et  $1341.99 \text{ cm}^{-1}$  sont de type A. Nous les avons précédemment attribuées respectivement aux vibrations  $\nu_{12}$  du trans et  $\nu_{12}$  du cis. La théorie prévoit pour la première de ces bandes un type hybride A + B. Nous n'avons pas encore trouvé

une formule rendant compte d'une façon satisfaisante de la structure de ces deux bandes. L'absorption par la vapeur d'eau est très gênante dans cette région, et le fait d'avoir affaire à un mélange de deux corps rend évidemment l'analyse plus difficile.

Nous n'avons pas non plus trouvé de formule pour la bande de type A centrée à  $3054.3 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration  $\nu_5$  du cis, ni pour la composante A de la bande centrée à  $3064.88 \text{ cm}^{-1}$  et attribuée à la vibration  $\nu_9$  trans. Par contre la composante B de cette dernière a pu être mise en évidence par les formules suivantes :

$${}^PQ(K) = 3064.9 - 2.695 (2K - 1) - 0.005 K^2$$

$${}^RQ(K) = 3064.9 + 2.695 (2K + 1) - 0.005 K^2$$

Enfin, nous avons pu fixer à  $3058.7$  le centre de la bande B correspondant à la vibration  $\nu_9$  du cis :

$${}^PQ(K) = 3058.7 - 2.575 (2K - 1) + 0.02 K^2$$

$${}^RQ(K) = 3058.7 + 2.575 (2K + 1) + 0.02 K^2$$

La valeur de  $\nu_0$  est en bon accord avec celle fournie par le spectre Raman gazeux,  $3059 \text{ cm}^{-1}$ .

TABLEAU IV. — Composante B de la bande centrée à  $3064.88 \text{ cm}^{-1}$ .  $\nu_9$  trans

$${}^PQ(K) = 3064.9 - 2.695 (2K - 1) - 0.005 K^2$$

$${}^RQ(K) = 3064.9 + 2.695 (2K + 1) - 0.005 K^2$$

K	${}^PQ(K)$		${}^RQ(K)$	
	$\nu$ exp.	$\nu$ calc.	$\nu$ exp.	$\nu$ calc.
0			3067.44	3067.59
1	3062.91	3062.20	3072.86	3072.97
2	3056.67	3056.79	3078.57	3078.34
3	3051.56	3051.38	3083.23	3083.72
4	3046.10	3045.95	3089.00	3089.07
5	3040.66	3040.52	3094.56	3094.42
6	3034.80	3035.07	3099.84	3099.76
7	3029.50	3029.62	3104.77	3105.08
8	3025.11	3024.15	3110.39	3110.39
9	3018.27	3018.68	3116.08	3115.69
10	3014.01	3014.19	3121.36	3120.98

TABLEAU V. — Bande B' centrée à 3058.7.  $\nu_9$  cis

$${}^PQ(K) = 3058.7 - 2.575 (2K - 1) + 0.02 K^2$$

$${}^RQ(K) = 3058.7 + 2.575 (2K + 1) + 0.02 K^2$$

K	${}^PQ(K)$		${}^RQ(K)$	
	$\nu$ exp.	$\nu$ calc.	$\nu$ exp.	$\nu$ calc.
0			3061.23	3061.28
1		3056.15		3066.44
2	3051.56	3051.06	3071.66	3071.65
3	3046.10	3046.01	3077.28	3076.91
4	3040.66	3041.00	3082.04	3082.10
5	3036.31	3036.02	3087.52	3087.53
6	3031.21	3031.10	3093.30	3092.90
7	3026.18	3026.21	3098.43	3098.30
8	3021.16	3021.36	3103.53	3103.75
9	3016.41	3016.54		3109.25
10		3011.77	3114.97	3114.77
11	3006.82	3007.05	3119.65	3120.34
12	3002.35	3002.36	3126.43	3125.96

## CONCLUSION

L'étude à grande dispersion confirme et précise les résultats de l'étude à dispersion moyenne au point de vue de l'attribution des fréquences observées aux vibrations fondamentales. De plus, elle fournit pour chaque bande une structure de rotation très riche, qui peut s'interpréter partiellement et en première approximation par les formules de la toupie symétrique, avec des valeurs des constantes très voisines des valeurs théoriques.

Il nous est agréable, en terminant ce travail, de remercier tous ceux qui en ont permis la réalisation, et tout particulièrement le Professeur M. MIGEOTTE, qui a bien voulu nous autoriser à utiliser le spectrographe à réseau monté par lui et installé temporairement à la station scientifique du Jungfraujoch; nous remercions aussi vivement les dirigeants et le personnel de cette station d'avoir bien voulu nous permettre d'y travailler. Enfin nous remercions le F.N.R.S. et le Centre de chimie physique moléculaire pour leur aide financière.



# LITTERATURE

- 1) J. CHARETTE et M. de HEMPTINNE. *Bull. Acad. Roy. Belgique* XXXVII, 436 (1951) Série I.
  - 2) C. COURTOY et M. de HEMPTINNE. *Ann. Soc. Scient. Bruxelles*. **66**, 82 (1952).
  - 3) RAO. *J. Chem. Phys.* **18**, 213 (1950).
  - 4) W. S. BENEDICT, H. H. CLAASSEN et J. H. SHAW. *Scientific Report 1 A-3* Department of Physics and Astronomy the Ohio State University 1951.
  - 5) A. H. NIELSEN et Y. T. YAO. *Phys. Rev.* **68**, 175 (1945).
  - 6) W. S. GALLAWAY et E. F. BARKER. *J. Chem. Phys.* **10**, 88 (1942).
  - 7) G. HERZBERG. *Spectra of Diatomic Molecules* (Second Edition).
  - 8) G. HERZBERG. *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*.
-

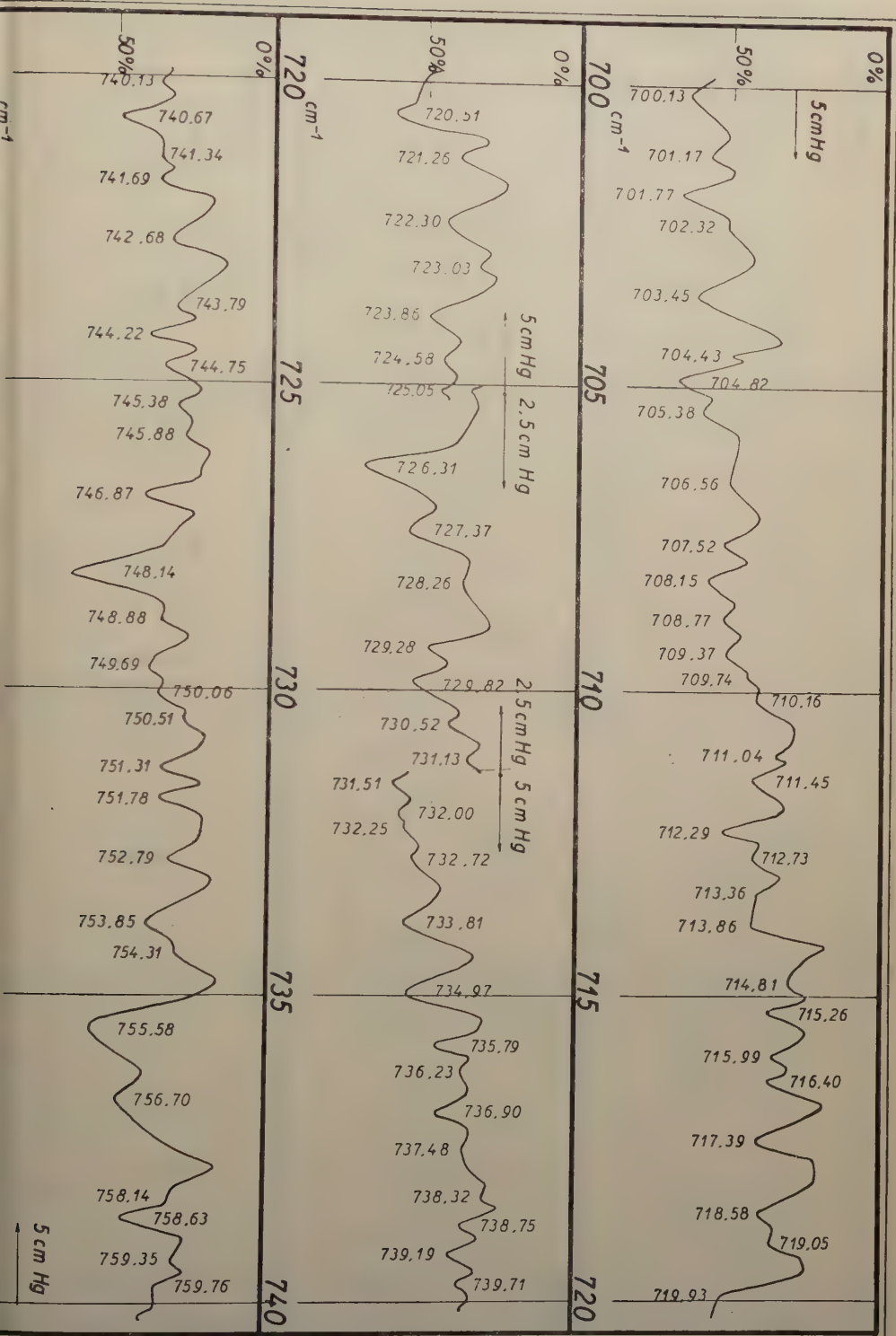


PLANCHE I. — Cuve d'absorption : 15 cm.

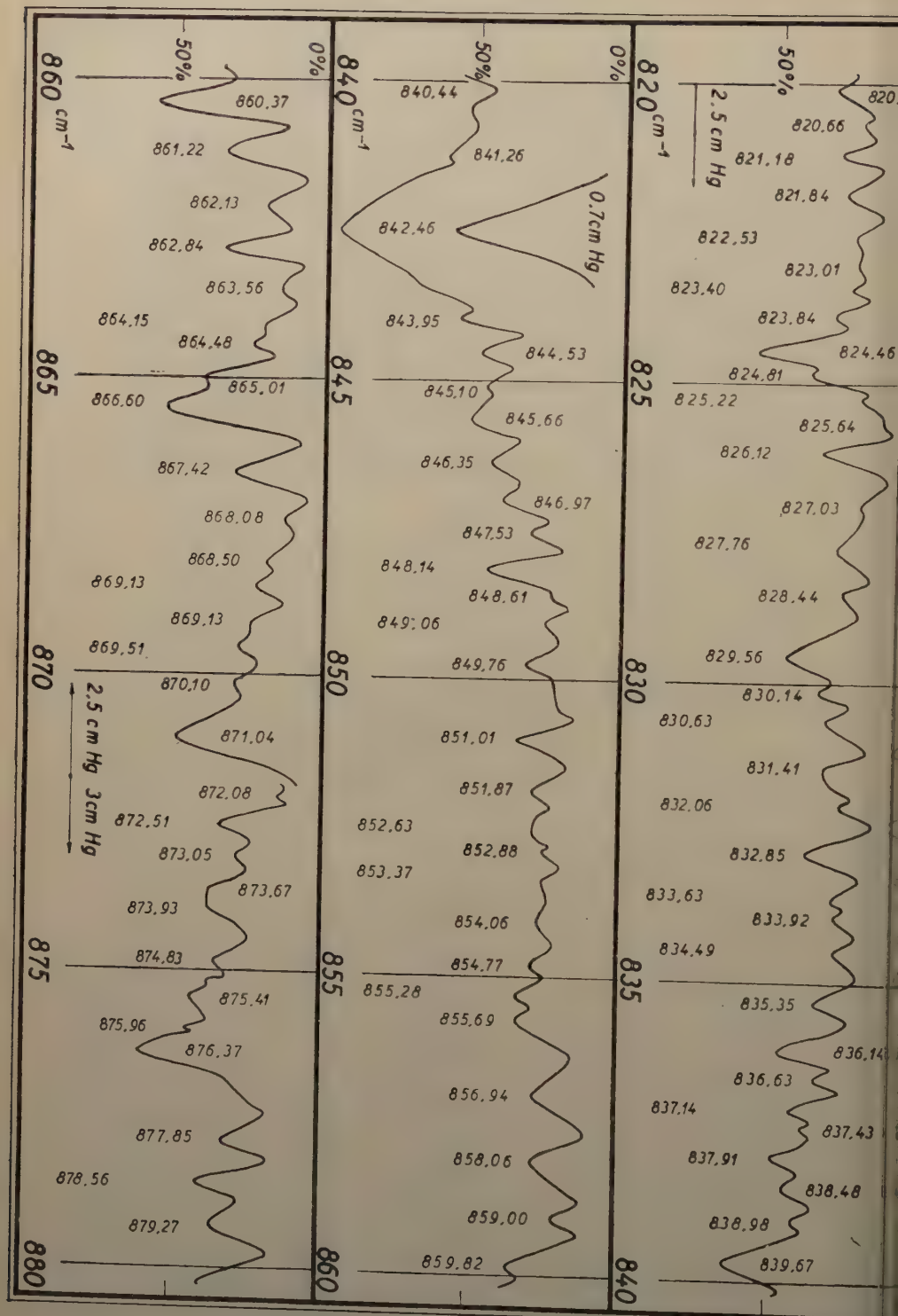


PLANCHE III. — Cuve d'absorption ; 15 cm.

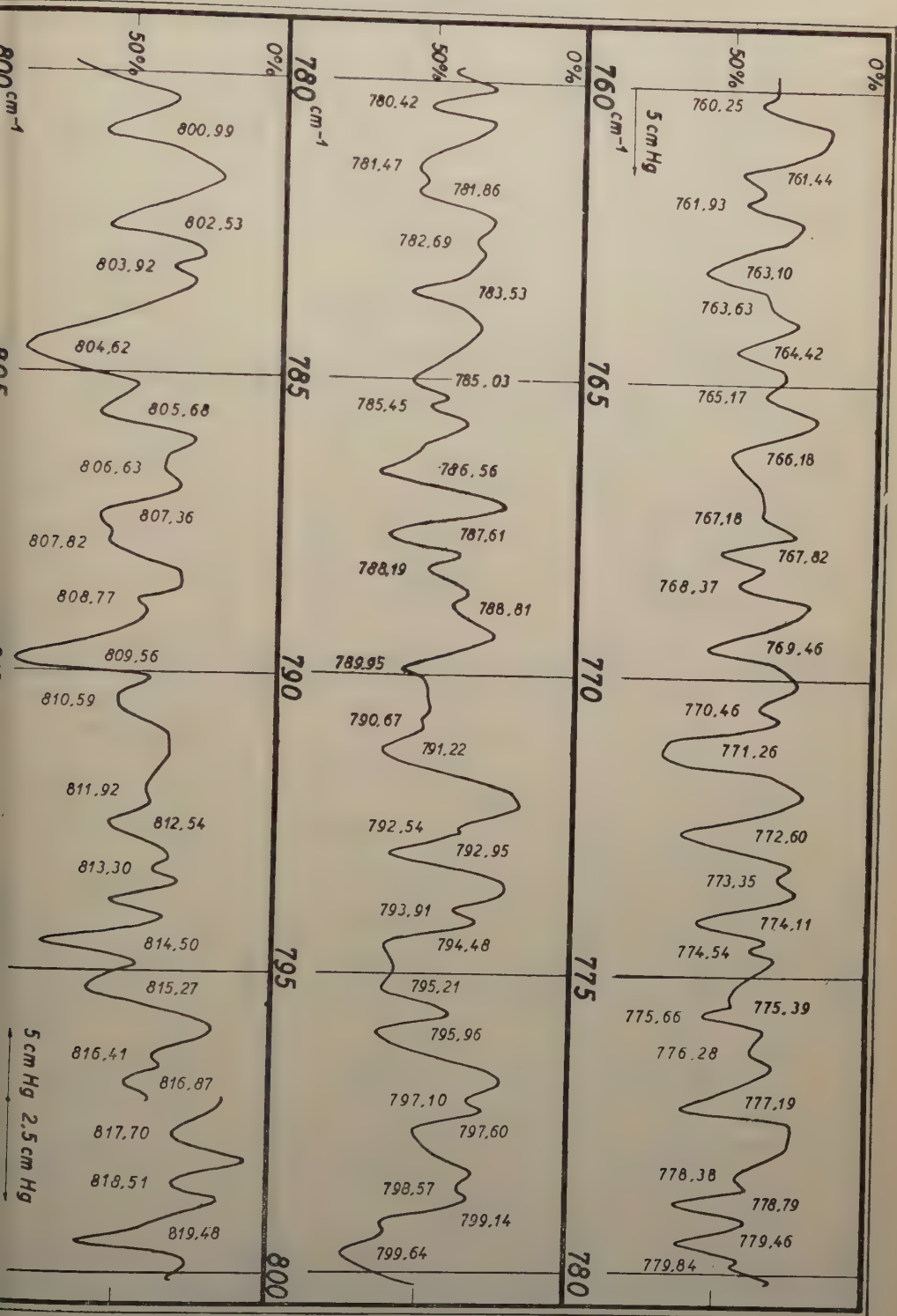


PLANCHE II. — Cuve d'absorption : 15 cm.

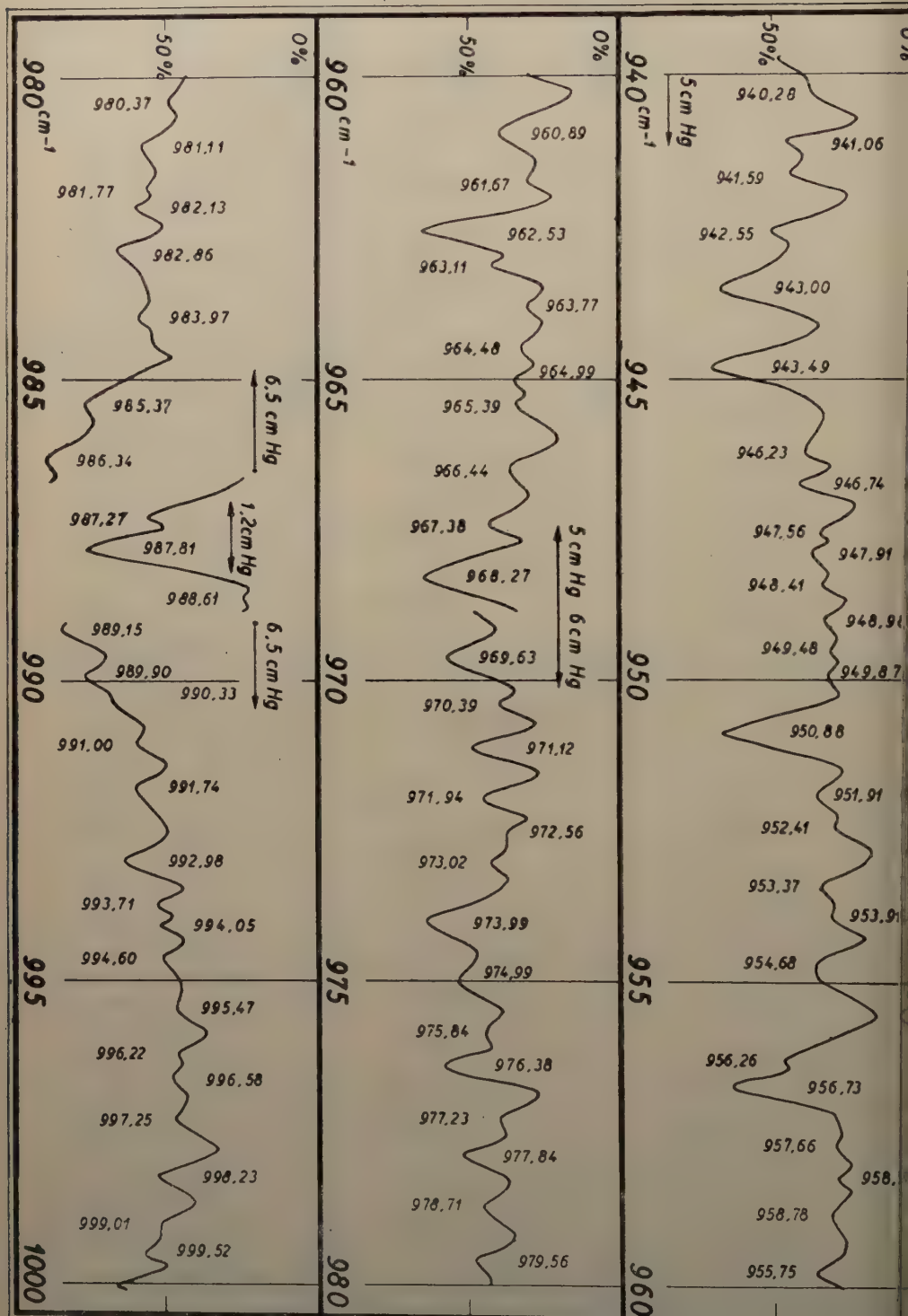


PLANCHE V. — Cuve d'absorption : 15 cm.



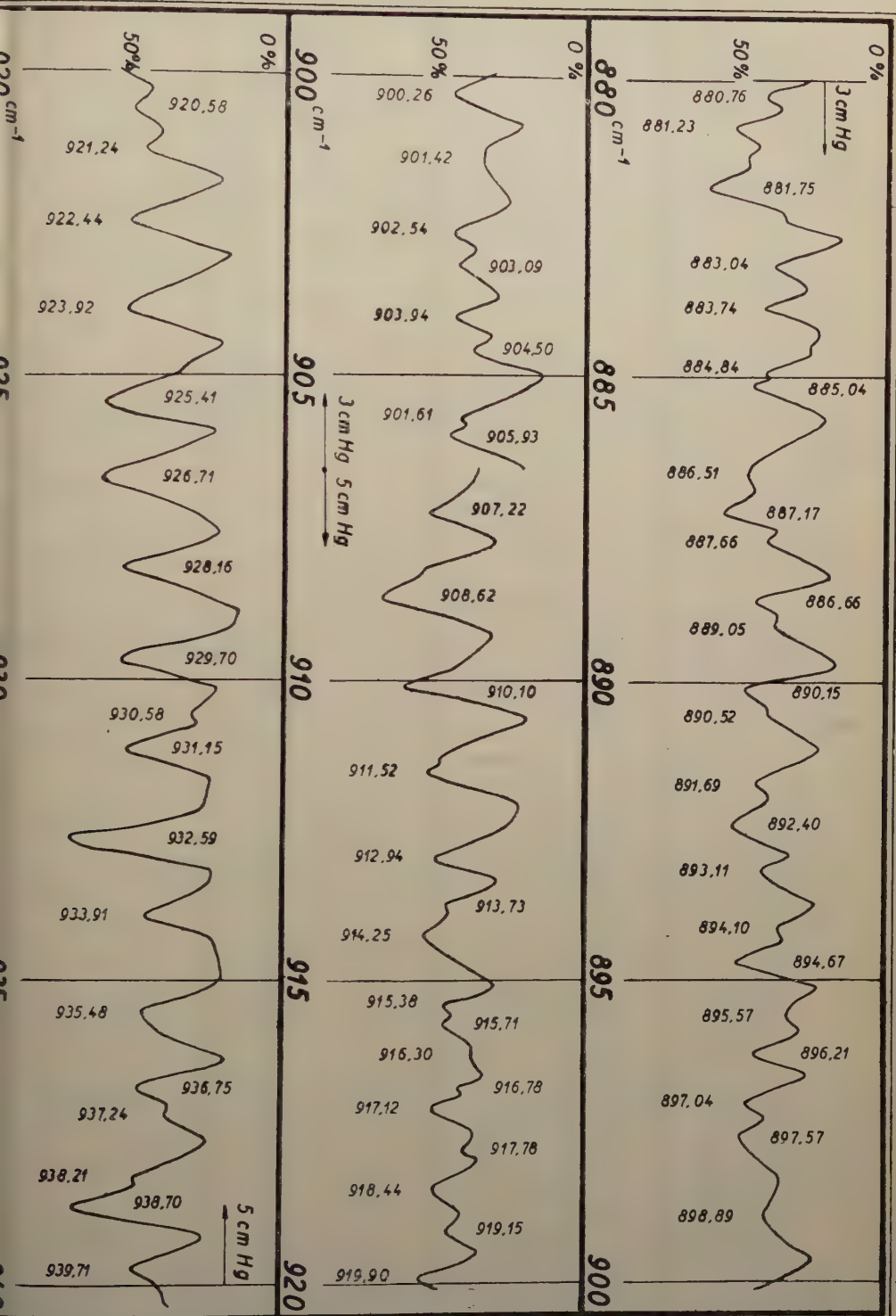


PLANCHE IV. — Cuve d'absorption : 15 cm.

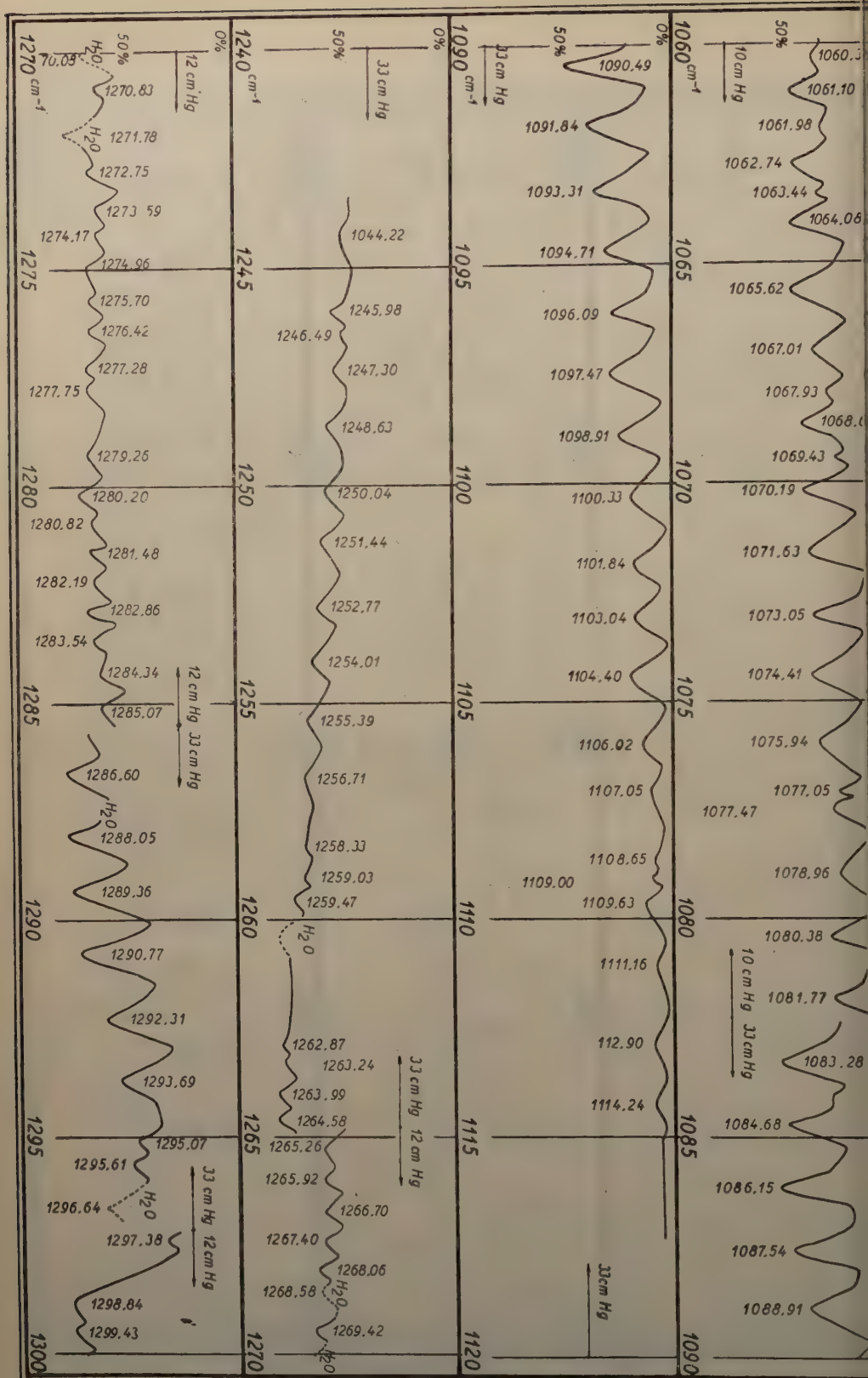


PLANCHE VII. — Cuve d'absorption : 15 cm.

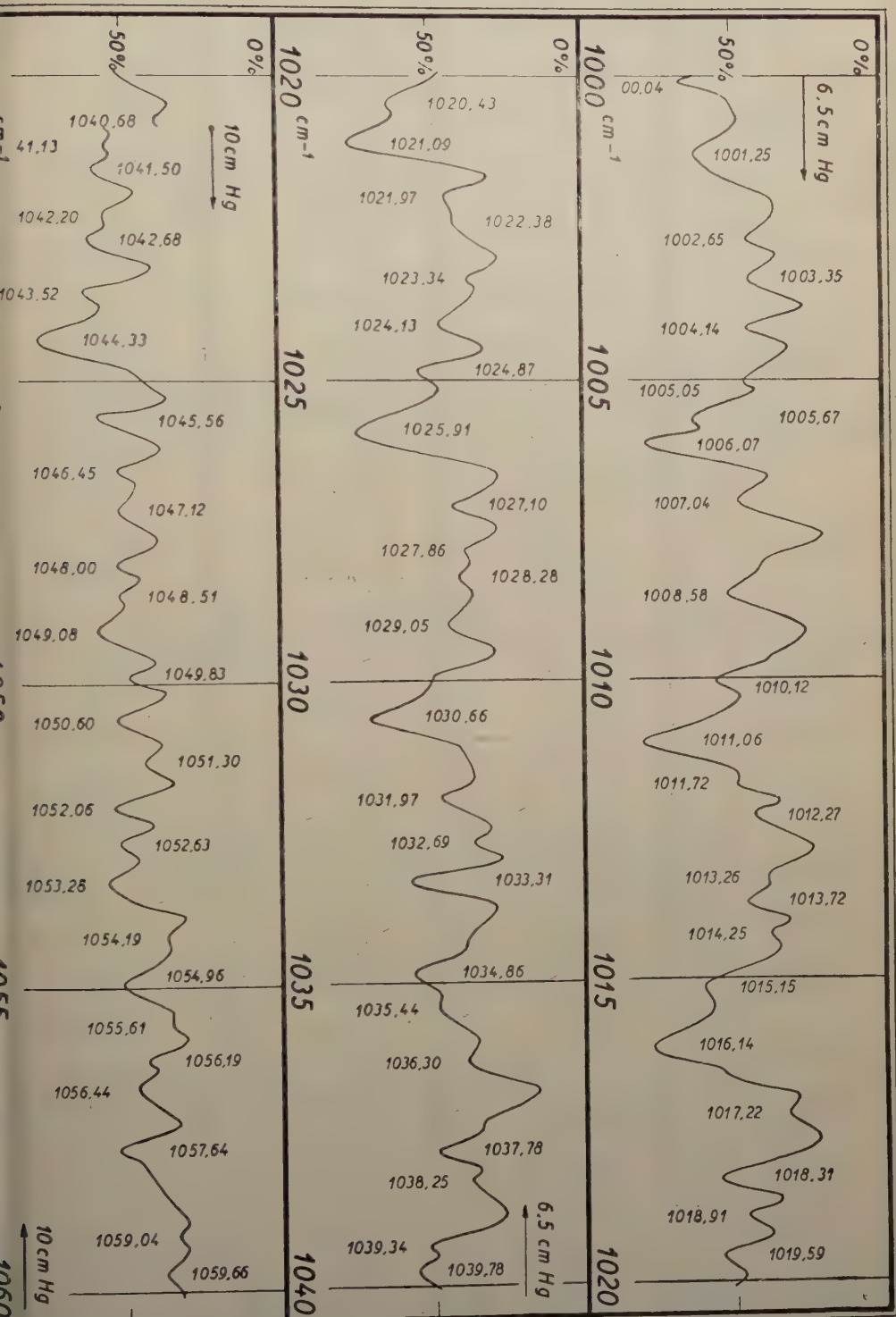


PLANCHE VI. — Cuve d'absorption : 15 cm.

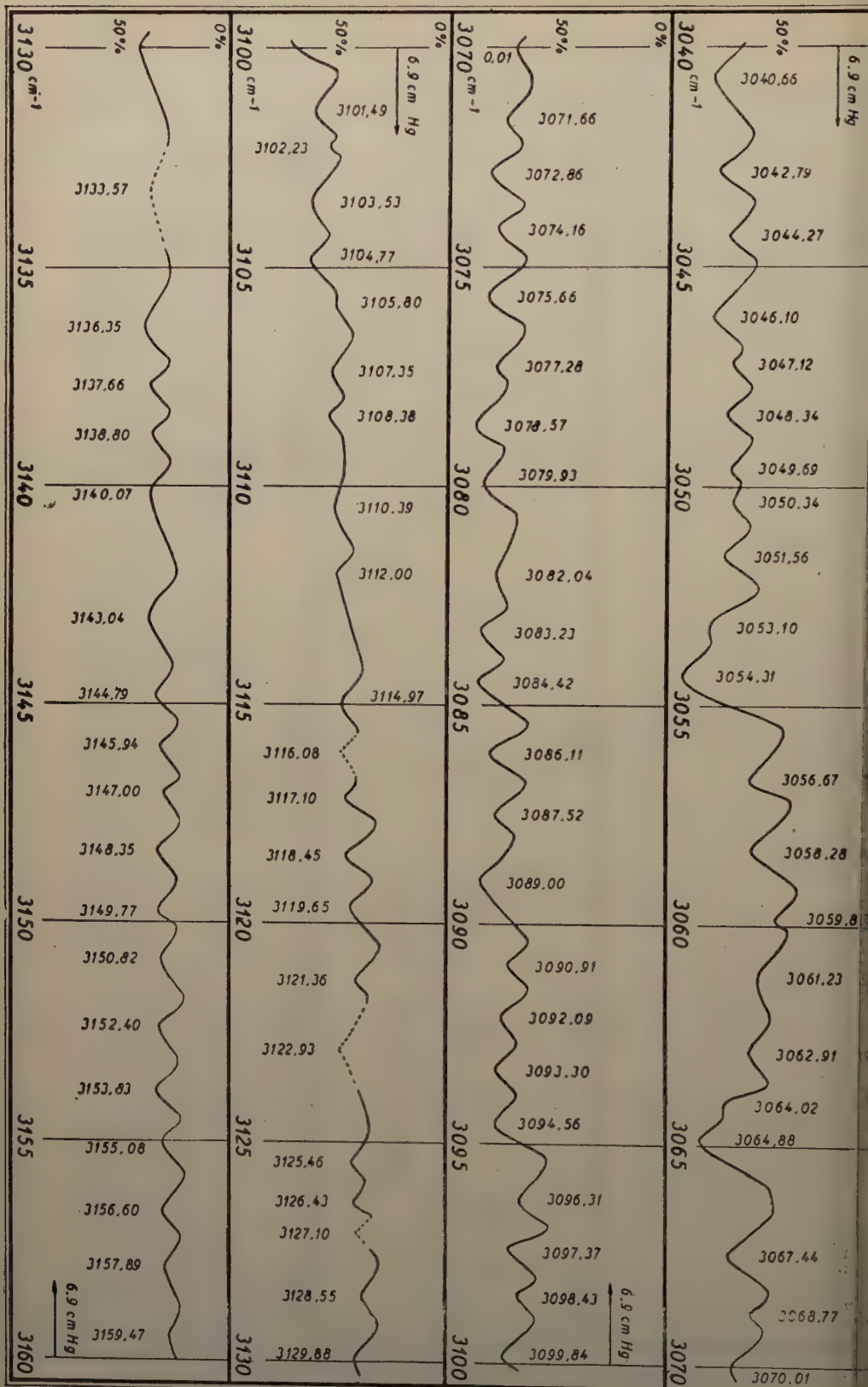


PLANCHE IX. — Cuve d'absorption : 15 cm.

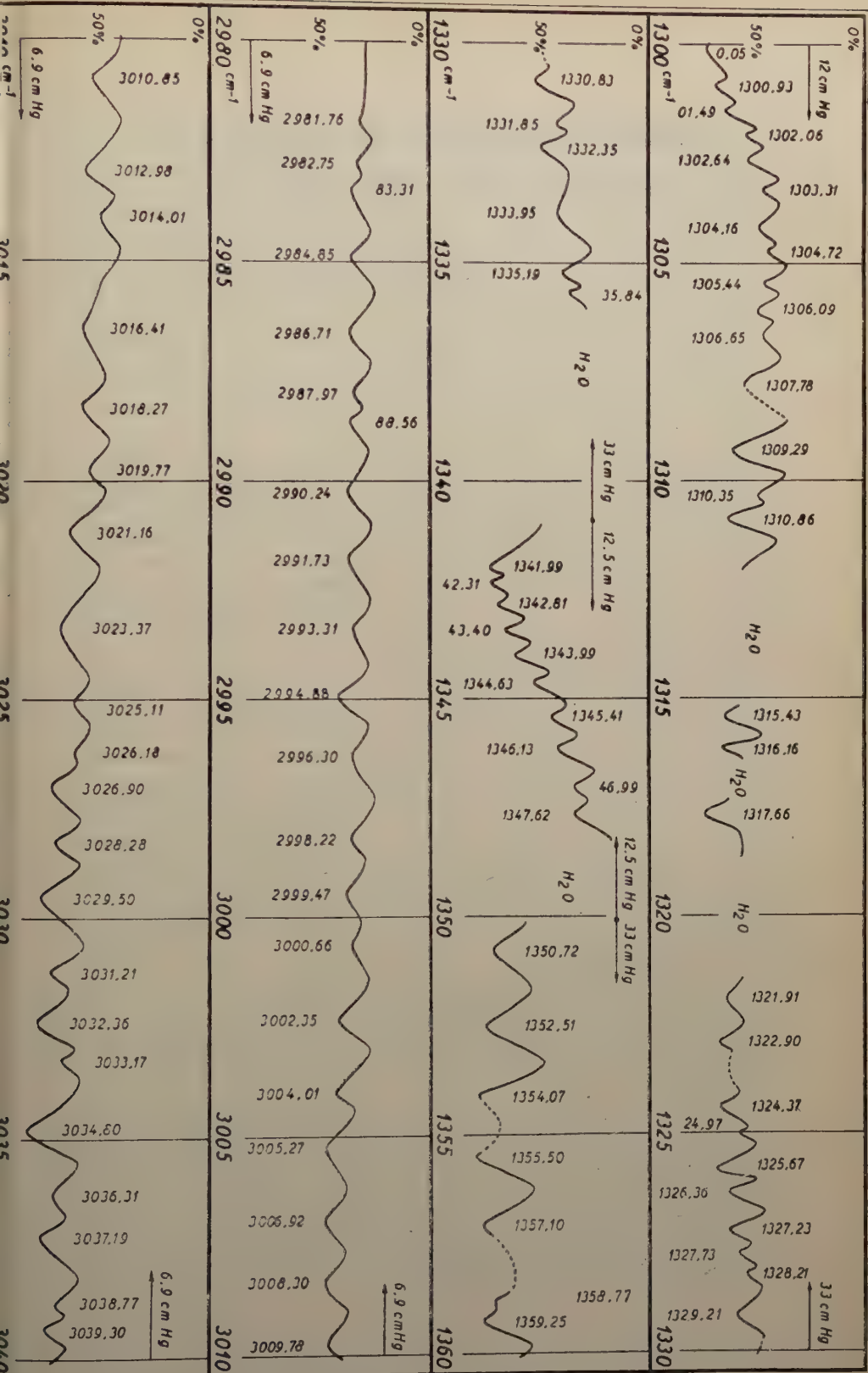
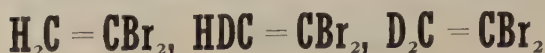


PLANCHE VIII. — Cuve d'absorption : 15 cm.



# Potential function for the vibrations of



BY

G. MANNEBACK

University of Louvain, Belgium

and

A. RAHMAN (\*)

Osmania University, Hyderabad Deccan, India

**SYNOPSIS :** The problem of the plane vibrations of the molecules  $\text{H}_2\text{C} = \text{CBr}_2$ ,  $\text{HDC} = \text{CBr}_2$  and  $\text{D}_2\text{C} = \text{CBr}_2$  has been solved by means of certain new methods of successive approximation which are most useful for dealing with complicated molecules for which a complete solution is impracticable. This new method consists not in imposing from the beginning a given type of potential function on the molecule but in making simplifying assumptions during the progress of the calculation itself, or in other words allowing only such restrictions which the problem itself allows us to impose.

The « blocking » of certain internal coordinates of vibration which play the dominant role in producing the very high normal frequencies and the « freeing » of certain others for the very low frequencies is one of the techniques employed, at the same time keeping constant watch on the possibility that such an assumption may be too far from reality in which case it has to be given up. In the present calculation an example of this occurs; on the basis of evidence gathered during the solution for the symmetric modes of vibration of  $\text{H}_2\text{C} - \text{CBr}_2$  and  $\text{D}_2\text{C} = \text{CBr}_2$ , a certain initial assumption regarding the possibility of blocking and freeing certain internal coordinates had to be given up and replaced by another. The successful solution with this changed approach itself shows clearly why the first method of solution failed, because this first method involved the neglect of certain coupling constants which in fact turn out to be quite large.

It is shown how complicated vibrational problems can first be solved algebraically by making certain simplifying assumptions regarding the 'G' matrix of the problem and later this solution of a slightly modified problem employed as a starting point for the solution with the actual 'G' matrix of the problem.

A new method of *successive iteration* has been introduced here which consists in first arriving at a certain very rough potential function by one method or another then allowing small increments in the coefficients of this rough potential function and assuming that the squares of these increments can be

---

(\*) At present at the Institut de Physique of the University of Louvain, while on leave from Osmania University.

neglected. This enables us to set up a set of *linear* equations in these unknown increments whose solution provides us with an improvement of the initial rough potential function. A repetition of this process enables us to arrive at the desired result i.e. the successive reiteration converges. But if this reiteration does not converge it implies the necessity of a drastic change in the initial assumptions of the problem. Extensive use of this method of iteration has been made here demonstrating clearly the inherent possibilities of this method in rejecting the initial assumptions or in accepting them and producing an accurate solution.

The potential function calculated by means of the observed frequencies of  $\text{H}_2\text{C} = \text{CBr}_2$  and  $\text{D}_2\text{C} = \text{CBr}_2$  has been used to calculate the frequencies of  $\text{HDC} = \text{CBr}_2$  and the fit is shown to be excellent. In this context it has been found that a secular determinant of large size (in this case  $9 \times 9$ ) can be reduced algebraically to a polynomial by a proper choice of the pivotal element in the usual method of pivotal reduction of a determinant. In the general case this method works upto a secular determinant of size  $6 \times 6$  but in special circumstances even much bigger secular determinants can be made to yield the polynomial, here for example a determinant of size  $9 \times 9$ .

## 1. INTRODUCTION

Fairly extensive work on the Raman and infra-red spectrum of ethylene and its six deuterated substitutes as well as the singly bromated ethylene <sup>(1)</sup> (vinyl bromide) and the doubly bromated ethylene <sup>(2)</sup> in its asymmetric form together with the deuterated substitutes has been done in the laboratory of Prof. de Hemptinne; on the other hand the calculation of the potential function for the vibration of these molecules is still to be completed. An attempt at this calculation for  $\text{H}_2\text{C} = \text{CBr}_2$  was made by M<sup>lle</sup> Jacqmain <sup>(10)</sup> and M<sup>lle</sup> Vander Jeught <sup>(11)</sup>, the former of these will be referred to again when we discuss the out of the plane vibrations of this molecule. A very detailed calculation of this for the gauche (out of the plane) vibrations of  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$  has recently been published <sup>(3)</sup> showing clearly the difficulties that one encounters in such calculations even in fairly simple cases like that of the gauche vibrations of  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ , where there are just three proper vibrations to deal with. Afterwards an initial attempt was made on the plane vibrations of this molecule which has 9 proper vibrations in its plane; but the difficulties encountered were so enormous that it was decided to tackle first the simpler case of the plane vibrations of  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$  in its asymmetric form, in which case the vibrations divide themselves into two sections one containing five modes of vibration and the other four. By this means it is hoped to get some initial help for the more complicated case of  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ .

In dealing with problems of molecular vibrations the usual techniques employed are of two distinct types; one of them is to tackle the problem in its entire generality without making any assumptions at all regarding the form of the potential energy of vibration, and the second is the other extreme point of view in which a hypothetical potential function of a certain type is from the beginning imposed on the molecule (e.g. the valence type of potential function or the neglect of all or most coupling constants etc.). The first is manageable only in simple cases like that of ethylene where the symmetry of the molecule automatically reduces the potential function into small sections which can be dealt with separately; but in complicated cases the second method is usually employed.

Much more preferable however is to use some sort of technique which can strike a mean between the two. This means that we attempt not at an a priori simplification of the problem but one which the problem, so to say, imposes upon itself. The case of  $C_2H_2Br_2$  dealt with in the following is a very good example of this, showing how in the course of the solution itself we are constrained to give up certain initial assumptions as untenable and to adopt others.

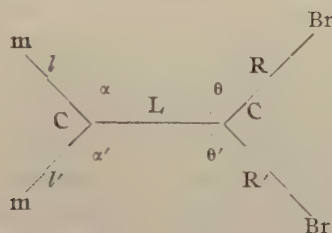
The final aim of the calculation of the potential function for molecules is to get more insight into the nature of the electronic bonds which keep the nuclei together as one molecule. In the present case of the bromated derivatives of ethylene one is interested in knowing how the structure of the ethylene molecule is modified by the addition of a Br in various positions in place of the hydrogen atom. Hence finally we shall be interested in a detailed comparison of the potential functions of  $C_2H_4$ ,  $C_2H_3Br$ ,  $C_2H_2Br_2$  in all its three possible forms. We are already in a position to do this partially for the gauche vibrations of the three mentioned above and it is hoped that the results will soon be published.

The correction necessary to remove the anharmonic part of the potential function in the case of polyatomic molecules is however a difficulty which is still to be tackled satisfactorily. In the absence of extensive data on the overtones this has to be done in one or other empirical way. The unsatisfactory results of this have been considered by Charette and Manneback <sup>(4)</sup> in the case of ethylene, where there are a rather large number of high frequency C—H vibrations. In this context we hope to publish some interesting results on the water molecule, which is the only polyatomic molecule for which a complete solution exists, that of Darling and Dennison <sup>(5)</sup>.

As we have remarked elsewhere, at this stage it seems much more

preferable not to make any correction for anharmonicity at all and to calculate the best possible potential function on the basis of the observed data as it stands, instead of introducing an arbitrariness by using one or other empirical way of correcting for anharmonicity. This amounts to a spreading out of the anharmonic part of the potential function over the harmonic terms. When we have more insight into this knotty problem of anharmonicity perhaps it will be possible to say which parts of the harmonic potential carry most of the burden of uncorrected anharmonicity.

## 2. THE DIMENSIONS OF $\text{H}_2\text{C} = \text{CBr}_2$



For this molecule, to the best of our knowledge, there is neither electron diffraction data nor is the analysis of the pure rotational spectrum in the microwave region made up to now. Hence the dimensions we shall have to adopt will have a certain degree of uncertainty. For the distance  $\text{C}-\text{C}$  we adopt a value  $1.31 \text{ \AA}$ . In  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  this is  $1.30 \text{ \AA}$  according to Karle and Karle <sup>(6)</sup>, while in  $\text{H}_2\text{C} = \text{CF}_2$  and in  $\text{C}_2\text{F}_4$  the same workers <sup>(7)</sup> have found it to be  $1.31 \text{ \AA}$  showing that this distance is little sensitive to the various halogenic substitutions (at least for the asymmetric form  $\text{X}_2\text{C} = \text{CY}_2$ ). For the  $\text{C}-\text{H}$  distance and the  $\text{H}-\text{C}-\text{H}$  angle we adopt  $1.07 \text{ \AA}$ ,  $117^\circ$ , the values for  $\text{C}_2\text{H}_4$  and  $\text{H}_2\text{C}-\text{CF}_2$ . The angle  $\text{Br}-\text{C}-\text{Br}$  has been taken as  $114^\circ$ ; this implies a value  $123^\circ$  for angle  $\text{C}-\text{C}-\text{Br}$ , while in a recent paper <sup>(8)</sup> on  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$  its value has been fixed near  $122^\circ$  for reasons elaborated elsewhere. For the distance  $\text{C}-\text{Br}$  we have adopted  $1.90 \text{ \AA}$ , while in  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$  this has been fixed as  $1.891 \text{ \AA}$ .

From what follows in this paper it will be obvious that as long as the values now adopted are not grossly in error, our purpose will not be defeated since this latter is to develop a technique to show how we can approximate to the potential function of the molecule in a certain useful way. Obviously when we know the dimensions with greater certainty the numerical part of the following work



will need adjustment but the arguments put forward will certainly continue to hold good, and the nature of the potential function finally derived as well. We thus take the dimensions :

C—H distance	= 1.07 Å
H—C—H angle	= 117°
C—C distance	= 1.31 Å
C—Br distance	= 1.90 Å
Br—C—Br angle	= 114°

### 3. THE EXPERIMENTAL DATA ON $\text{H}_2\text{C} = \text{CBr}_2$ , $\text{HDC} = \text{CBr}_2$ and $\text{D}_2\text{C} = \text{CBr}_2$

These molecules were studied by de Hemptinne, Velghe and Van Riet <sup>(2)</sup>. The results of the Raman spectrum obtained in liquid are characterised by its completeness and homogeneity for all three substances. The frequencies in  $\text{cm}^{-1}$  are given at the end of this section. A full discussion is given by the authors above and we shall only mention the slight ambiguity arising out of resonance for an antisymmetric vibration of  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$  and for a symmetric vibration of  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Br}_2$ . This has been cleared by taking in each case the average of the two neighbouring values. For  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$  this is 1065, the average of 1049 and 1080 while for  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Br}_2$  this is 1544 the average of 1536 and 1552. The reader is referred to the above mentioned authors for full details.

We also give in the following the isotopic ratios obtained theoretically (from the assumed dimensions) and from the observed frequencies given below attributed as by de Hemptinne and others. We can form two isotopic ratios with all the nine frequencies of the three molecules and two more with  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$  and  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Br}_2$  with the symmetric and anti-symmetric modes separately. We denote the products of the squares of the frequencies by  $\Pi$ ,  $\Pi(\text{H}, \text{D})$  for example denoting this product for  $\text{C}_2\text{HDBr}_2$ . We get (the experimental values are tabulated in section 5),

$\left\{ \frac{\Pi(\text{H}, \text{H})}{\Pi(\text{D}, \text{D})} \right\}$	symmetric	=	3.95110 (theoretically)	difference
			3.84393 (experimentally)	2.7 %
$\left\{ \frac{\Pi(\text{H}, \text{H})}{\Pi(\text{D}, \text{D})} \right\}$	anti-symmetric	=	3.82882 (theoretically)	difference
			3.70141 (experimentally)	3.4 %



$$\begin{aligned} \frac{\{\Pi(\text{H,H})\}}{\{\Pi(\text{H,D})\}} &= \frac{3.88800 \text{ (theoretically)}}{3.84611 \text{ (experimentally)}} && \text{difference} \\ &&& 1.1 \% \\ \frac{\{\Pi(\text{H,D})\}}{\{\Pi(\text{D,D})\}} &= \frac{3.89097 \text{ (theoretically)}}{3.69929 \text{ (experimentally)}} && \text{difference} \\ &&& 5 \% \end{aligned}$$

Further, according to the sum rules of Decius and Wilson <sup>(8)</sup> if  $\Sigma$  denotes the sum of squares of the frequencies then we must have  $\Sigma(\text{H,H}) - \Sigma(\text{H,D}) = \Sigma(\text{H,D}) - \Sigma(\text{D,D})$ . From the experimental values as given below we get

$$\Sigma(\text{H,H}) - \Sigma(\text{H,D}) = 14.8483 - 11.9355 = 2.9128$$

$$\Sigma(\text{H,D}) - \Sigma(\text{D,D}) = 11.9355 - 9.0975 = 2.8380$$

The isotopic ratios and the sum rules exhibit the expected presence of anharmonicity. We make no attempt to correct for this, and we try to produce a potential function which gives a set of calculated frequencies as close as possible to the observed values. This sort of smoothing out of the anharmonic part of the potential over the harmonic part is in our opinion a better procedure than to introduce an arbitrariness by correcting the high frequencies for anharmonicity in one or other empirical way.

Experimental <sup>(2)</sup> frequencies in  $\text{cm}^{-1}$

Description	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$	$\text{C}_2\text{HDBr}_2$	$\text{C}_2\text{D}_2\text{Br}_2$
Out of the plane	405	391	390
	886	829	709
	668	545	478
In the plane	184	184	183
	467	458	453
	1379	1258	1019
	1593	1563	(1544)
	3023	2282	2230
	322	300	283
	696	655	625
	(1065)	949	932
	3108	3061	2339

#### 4. THE THEORY OF PLANE VIBRATIONS OF $C_2H_2Br_2$

The internal coordinates that naturally suggest themselves are the nine quantities, (see figure in section 2 above),

$$\Delta l, \Delta l', l\Delta\alpha, l\Delta\alpha', \Delta L, \Delta R, \Delta R', R\Delta\theta, R\Delta\theta',$$

A quadratic expression in these nine quantities, taking account of the symmetry of the molecule, will contain 25 different coefficients. The modes of vibration divide themselves into two symmetry classes which will be referred to in the following as the symmetric and the anti-symmetric modes.

(s) For the symmetric modes

$$\Delta l = \Delta l', \Delta\alpha = \Delta\alpha', \Delta L \neq 0, \Delta R = \Delta R', \Delta\theta = \Delta\theta'$$

(a) For the anti-symmetric modes

$$\Delta l = -\Delta l', \Delta\alpha = -\Delta\alpha', \Delta L = 0, \Delta R = -\Delta R', \Delta\theta = -\Delta\theta'$$

Thus we can use the following linear combinations of the nine internal coordinates for each of the two modes respectively :

$$(s) (\Delta l + \Delta l'), l(\Delta\alpha + \Delta\alpha'), \Delta L, (\Delta R + \Delta R'), R(\Delta\theta + \Delta\theta')$$

$$(a) (\Delta l - \Delta l'), l(\Delta\alpha - \Delta\alpha'), (\Delta R - \Delta R'), R(\Delta\theta - \Delta\theta')$$

When we write separately two quadratic expressions in these linear combinations, the number of coefficients necessary will be  $5 \times 6/2 = 15$  and  $4 \times 5/2 = 10$ ,  $10 + 15$  being the necessary 25.

We now introduce the following notation to write the most general expression for the potential energy  $V$  of the vibrating molecule.  $\mathbf{Q}$  denotes the column vector with five components, the five coordinates of symmetric vibrations given above and taken in that order in the single column of which  $\mathbf{Q}$  is composed. Similarly  $\mathbf{P}$  denotes the column vector with four components for the anti-symmetric vibrations. A primed vector (or matrix) denotes its transpose. Then we have

$$2V = \mathbf{Q}' \mathbf{F} \mathbf{Q} + \mathbf{P}' \mathbf{H} \mathbf{P} = 2V_s + 2V_a$$

where  $\mathbf{F}$  is a symmetric  $5 \times 5$  matrix and  $\mathbf{H}$  is a similar  $4 \times 4$  matrix; the former contains 15 and the latter 10 independent constants  $f_{ij}$  and  $h_{ij}$  respectively.

Using the relations (s) and (a) for the two modes of vibrations we can write in expanded form

$$2V = [\Delta l, l\Delta\alpha, \Delta L, \Delta R, R\Delta\theta] \begin{bmatrix} a_0 & a_1 & a_2 & a_3 & a_4 \\ a_1 & b_0 & b_1 & b_2 & b_3 \\ a_2 & b_1 & c_0 & c_1 & c_2 \\ a_3 & b_2 & c_1 & d_0 & d_1 \\ a_4 & b_3 & c_2 & d_1 & e_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta l \\ l\Delta\alpha \\ \Delta L \\ \Delta R \\ R\Delta\theta \end{bmatrix} \\ + [\Delta l, l\Delta\alpha, \Delta R, R\Delta\theta] \begin{bmatrix} p_0 & p_1 & p_2 & p_3 \\ p_1 & q_0 & q_1 & q_2 \\ p_2 & q_1 & r_0 & r_1 \\ p_3 & q_2 & r_1 & s_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta l \\ l\Delta\alpha \\ \Delta R \\ R\Delta\theta \end{bmatrix}$$

The  $f_{ij}$  and the  $h_{ij}$ , the elements of **F** and **H**, are simply related to the new constants introduced in this final expression for  $2V$ . The matrix of  $p_i, q_i$  etc. is  $4\mathbf{H}$  while that of  $a_i, b_i$  etc. is  $4\mathbf{F}$  except for five elements for which  $a_2 = 2f_{13}, b_1 = 2f_{23}, c_0 = f_{33}, c_1 = 2f_{34}$  and  $c_2 = 2f_{35}$ .

It is necessary to state it explicitly that in this final expression the first part of  $2V$  refers to a motion in which conditions (s) of symmetric vibrations hold, making the second part automatically zero and vice versa.

Now it is necessary to write the kinetic energy of vibration, in other words the formulation of the Wilson-G-matrix for the problem. Denoting the mass of the Br atom by the letter B, that of the carbon atom by C and by m the mass present at the other end of  $l$  (and  $l'$ ), writing  $p = \sin \alpha, q = -\cos \alpha, r = \sin \theta, s = -\cos \theta, j = l/L$  and  $k = R/L$ , it is easily shown that the necessary 'G' matrices for the symmetric and the anti-symmetric vibrations are respectively the following :

$$\begin{bmatrix} 1/2m + q^2/C & pq/C & -q/C & 0 & 0 \\ pq/C & 1/2m + p^2/C & -p/C & 0 & 0 \\ -q/C & -p/C & 2/C & -s/C & -r/C \\ 0 & 0 & -s/C & 1/2B + s^2/C & sr/C \\ 0 & 0 & -r/C & sr/C & 1/2B + r^2/C \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 1/2m + p^2/C & -p(q+j)/C & 0 & pk/C \\ -p(q+j)/C & 1/2m + (j^2 + (q+j)^2)/C & rj/C & -(2kj + kq + js)/C \\ 0 & rj/C & 1/2B + r^2/C & -r(s+k)/C \\ pk/C & -(2kj + kq + js)/C & -r(s+k)/C & 1/2B + (k^2 + (s+k)^2)/C \end{bmatrix}$$

## 5. THE NUMERICAL STATEMENT OF THE PROBLEM

Taking the masses as follows :

$B = 79.916; C = 12.00388; m = 1.008132$  for  $C_2H_2Br_2$  and  $2.014726$  for  $C_2D_2Br_2$ , and the quantities  $q, p, j, k$  etc. from the assumed dimensions i. e.

$$\begin{array}{lll} p = 0.852640 & r = 0.838671 & j = 0.816794 \\ q = 0.522499 & s = 0.544639 & k = 1.450382 \end{array}$$

the ' G ' matrices for the symmetric vibrations of  $C_2H_2Br_2$  and  $C_2D_2Br_2$  are respectively :

0.51871	0.037113	— 0.043528	0	0
0.037113	0.55653	— 0.071030	0	0
— 0.043528	— 0.071030	0.16661	— 0.045372	— 0.069867
0	0	— 0.045372	0.030968	0.038052
0	0	— 0.069867	0.038052	0.064852

0.27092	0.037113	— 0.043528	0	0
0.037113	0.30874	— 0.071030	0	0
— 0.043528	— 0.071030	0.16661	— 0.045372	— 0.069867
0	0	— 0.045372	0.030968	0.038052
0	0	— 0.069867	0.038052	0.064852

and for the anti-symmetric vibrations these are respectively :

0.55653	— 0.095130	0	0.10302
— 0.09513	0.70097	0.057067	— 0.29757
0	0.057067	0.064852	— 0.13939
0.10302	— 0.29757	— 0.13939	0.51307

0.30874	— 0.095130	0	0.10302
— 0.09513	0.45318	0.057067	— 0.29757
0	0.057067	0.064852	— 0.13939
0.10302	— 0.29757	— 0.13939	0.51307

Using the values of physical constants as suggested by Dumond and Cohen, the squares of the observed frequencies divided with the factor  $(1303.06)^2$ , which arises on taking the mass of  $O^{16}$  as 16 times the unit of mass and the ' Newton ' (i. e.  $10^5$  dynes) as the unit of force <sup>(9)</sup>.

	$C_2H_2Br_2$	$C_2D_2Br_2$	Approximate description of the motion
Symmetric modes :	5.3821 1.1200 1.4945 0.12844 0.019939	2.9287 0.61153 1.4058 0.12086 0.019723	$\nu$ (C—H) (or D) $\delta$ (C—C—H) (or D) $\nu$ (C—C) $\nu$ (C—Br) $\delta$ (C—C—Br)
Anti-symmetric modes :	5.6890 0.66799 0.28529 0.061064	3.2221 0.51157 0.23005 0.047168	$\nu$ (C—H) (or D) $\delta$ (C—C—H) (or D) $\nu$ (C—Br) $\delta$ (C—C—Br)

We shall first consider the anti-symmetric vibrations, which are fewer in number and comparatively easy to handle. But before we proceed with this we shall discuss briefly the possibility of 'blocking' high frequencies and 'freeing' low frequencies in the case of a molecule for which there is great disparity in the numerical values of the various frequencies.

## 6. BLOCKED AND FREED INTERNAL COORDINATES OF VIBRATION

As E. B. Wilson <sup>(12)</sup> pointed out, when some frequencies in the problem are much higher than the others, one can reduce the degree of the secular equation by putting certain potential constants equal to infinity, i.e. «blocking» the corresponding internal coordinates. A typical example is afforded by the valency vibration  $\nu(\text{CH})$ . The size of the 'G' matrix is reduced accordingly, as shown by Wilson (see Appendix II).

Similarly, when some frequencies are very low, one can reduce the degree of the secular determinant by equating some potential constants to zero, i.e. «freeing» the coordinates. The corresponding rows and columns disappear from the 'G' matrix.

In the following, we have used the above technique extensively, in the form first suggested by Wilson.

## 7. THE ANTI-SYMMETRIC MODES OF VIBRATION

Of the four frequencies listed in section 5, for the anti-symmetric modes of vibration, the C—H (or C—D) frequency is so very high compared to the others that we can separate the motion into two distinct parts :

- (i)  $\Delta l$  elastic;  $l\Delta\alpha$ ,  $\Delta R$ ,  $R\Delta\theta$  free, (the same of course applying to the  $\Delta l'$ ,  $\Delta R'$  etc.)
- (ii)  $\Delta l$  blocked;  $l\Delta\alpha$ ,  $\Delta R$ ,  $R\Delta\theta$  elastic.

The solution of the first is simple. The relevant force constant is simply (using the figures given in section 5)

$$\begin{array}{lcl} 5.6890/0.55653 = 10.222 \text{ from } \text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2 & \} & \text{on the average} \\ \text{and } 3.2221/0.30874 = 10.436 \text{ from } \text{C}_2\text{D}_2\text{Br}_2 & \} & p_0 = 10.33 \end{array}$$

The solution of the second is however more difficult and requires careful procedure if we want to avoid the solution of third degree



equations which arise in a mathematically complete treatment of a three dimensional problem. For the sake of clarity we shall subdivide the following into sub-sections **A**, **B**, etc., so as to give a clearer picture of the various stages in the long argument and computations.

A.) First we have to construct the 'G' matrix relevant to the blocking of  $\Delta l$  envisaged in (11). Following Wilson's procedure, this is easily obtained out of the full 'G' matrix of the anti-symmetric problem given in section 5. We could have first given the analytical expression for this, but since we shall use it only in its numerical form, it is unnecessary to give this analytical expression for the new 'G' matrix. The following are the two matrices :

'G' (with  $\Delta l$  blocked and  $l\Delta x$ ,  $\Delta R$ ,  $R\Delta\theta$  elastic, taken in that order)

$$\begin{array}{l} \text{for } C_2H_2Br_2 : - \\ \text{for } C_2D_2Br_2 : - \end{array} \quad \begin{bmatrix} 0.68471 & 0.057067 & -0.27996 \\ 0.057067 & 0.064852 & -0.13939 \\ -0.27996 & -0.13939 & 0.49400 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 0.42387 & 0.057067 & -0.26583 \\ 0.057067 & 0.064852 & -0.13939 \\ -0.26583 & -0.13939 & 0.47869 \end{bmatrix}$$

The determinants of these are respectively

$$|G_H| = 0.0063945 \quad \text{and} \quad |G_D| = 0.0030104$$

the potential energy matrix for this problem has been denoted by

$$\Phi \equiv \begin{bmatrix} q_0 & q_1 & q_2 \\ q_1 & r_0 & r_1 \\ q_2 & r_1 & s_0 \end{bmatrix}$$

The product of the squares of the three frequencies, denoted by  $\Pi$ , their sum denoted by  $\Sigma$ , and the sum of their products taken in twos denoted by  $P$  are (from section 5)

$$\begin{array}{ll} \Sigma_H = 1.01434 & \Sigma_D = 0.78879 \\ P_H = 0.24878 & P_D = 0.15267 \\ \Pi_H (= |\Phi| \cdot |G_H|) = 0.011637 & \Pi_D (= |\Phi| \cdot |G_D|) = 0.0055510 \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} |\Phi| \text{ from } C_2H_2Br_2 = 1.81985 \\ |\Phi| \text{ from } C_2D_2Br_2 = 1.84394 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{average } 1.8319 \\ (\text{dispersion } \sim 0.6 \%) \end{array}$$

Hence we aim at calculating  $\Phi$  (i.e. the six components of  $\Phi$ ) such that  $\Sigma_H$ ,  $\Sigma_D$ ,  $P_H$ ,  $P_D$  and  $|\Phi|$  take the values stated above. Subsection A is thus simply the numerical statement of the problem when we impose the restriction of keeping  $\Delta l$  blocked.

B.) We thus have five equations in six unknowns, i.e. one of the components of  $\Phi$  will have to be fixed arbitrarily. We shall come to this later.

A glance at the two 'G' matrices given above shows immediately that  $(0.68471 - 0.42387) \times q_0$  must be approximately equal to  $\Sigma_{\text{H}} - \Sigma_{\text{D}} = 0.22555$  i.e.  $q_0 \sim 0.22555/0.26084 \sim 0.86$ . Hence we have immediately a fairly good approximation for one of the diagonal constants of  $\Phi$ .

But now of the three frequencies under consideration one is so low compared with the other two that we can regard it as free (i.e. with zero frequency) while the other two are elastic. The 'G' corresponding to this is simply

$$\begin{bmatrix} 0.68471 & 0.057067 \\ 0.057067 & 0.064852 \end{bmatrix} \text{ for } \text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2 \text{ and } \begin{bmatrix} 0.42387 & 0.057067 \\ 0.057067 & 0.064852 \end{bmatrix} \text{ for } \text{C}_2\text{D}_2\text{Br}_2$$

the assumption being at the moment that  $s_0 = r_1 = q_2 = 0$ . The determinants of these two matrices are 0.041148 and 0.024232, while the products of the squares of the two relevant frequencies are 0.19057 and 0.11769, giving

$$\begin{matrix} q_0 & q_1 \\ q_1 & r_0 \end{matrix} = \left\{ \begin{array}{l} 0.19057/0.041148 = 4.63 \text{ from } \text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2 \\ 0.11769/0.024232 = 4.86 \text{ from } \text{C}_2\text{D}_2\text{Br}_2 \end{array} \right\} \text{ average } 4.75$$

Assuming  $q_1 = 0$  we get  $q_0 \times r_0 = 4.75$ . But  $q_0 \sim 0.86$ , hence  $r_0 \sim 5.5$ . Thus we have approximate values for two of the diagonal constants in  $\Phi$ . But since we know  $|\Phi|$  we can get the third diagonal constant by assuming for the present that all the non-diagonal elements of  $|\Phi|$  are zero. This gives  $s_0 \sim 1.8319/4.75 \sim 0.38$ .

There is yet another way of getting an initial insight into the approximate value of  $s_0$  which from above is  $\sim 0.38$ . Since this refers to the lowest of the three frequencies under consideration, we can block the two high frequencies, thus obtaining the 'G' for the lowest (the fact that we have already blocked  $\Delta l$  means that we are in effect using the process of blocking 'in cascade', so to say).

We have for the 'G' of the lowest with all others blocked

$$\begin{aligned} 0.49400 - 0.33860 &= 0.15540 \text{ for } \text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2 \\ 0.47869 - 0.35446 &= 0.12423 \text{ for } \text{C}_2\text{D}_2\text{Br}_2 \end{aligned}$$

and hence the relevant force constant

$$\begin{aligned} 0.061064/0.15540 &= 0.393 \text{ from } \text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2 \\ 0.047168/0.12423 &= 0.380 \text{ from } \text{C}_2\text{D}_2\text{Br}_2 \end{aligned}$$

thus showing how close the values obtained by different methods are.

Hence we have arrived at the following *rough* approximation for  $\Phi$ .

$$\Phi \text{ (first rough approximation)} = \begin{bmatrix} 0.86 & 0 & 0 \\ 0 & 5.5 & 0 \\ 0 & 0 & 0.38 \end{bmatrix}$$

Using this  $\Phi$  and setting up the appropriate determinantal equation we get a polynomial whose coefficients are our  $\Sigma$ ,  $P$  and  $\Pi$ . With this  $\Phi$ , they are

$$\begin{aligned} \Sigma_{\text{H}} &= 1.134 \text{ (instead of 1.014),} & \Sigma_{\text{D}} &= 0.904 \text{ (instead of 0.789)} \\ P_{\text{H}} &= 0.3065 \text{ (instead of 0.249),} & P_{\text{D}} &= 0.1825 \text{ (instead of 0.153)} \\ \Pi_{\text{H}} &= 0.0115 \text{ (instead of 0.0116),} & \Pi_{\text{D}} &= 0.00541 \text{ (instead of 0.00555)} \\ \text{i.e. } |\Phi| &= 1.7974 \text{ (instead of 1.8319)} \end{aligned}$$

C.) Now we assume that this  $\Phi$  is near enough the true value for us to be able to say that the problem is already 'linearized' in the sense that the corrections necessary for the components of  $\Phi$  are small enough for their squares to be neglected. We hence write

$$\Phi = \begin{bmatrix} 0.86 + \kappa & q_1 & q_2 \\ q_1 & 5.5 + \rho & r_1 \\ q_2 & r_1 & 0.38 + \sigma \end{bmatrix}$$

and neglect the squares of  $\kappa$ ,  $q_2$ ,  $\rho$  etc. wherever they occur.

Now if we find  $\Sigma_{\text{H}}$ ,  $\Sigma_{\text{D}}$  etc, taking this  $\Phi$  we shall get for example  $\Sigma_{\text{D}} = 0.904 + \text{a linear expression in } \kappa, q_1, q_2, \rho, \text{ etc.}$  Thus from the five quantities  $\Sigma_{\text{H}}$ ,  $\Sigma_{\text{D}}$ ,  $P_{\text{H}}$ ,  $P_{\text{D}}$  and  $|\Phi|$  we get five such expressions and we equate them to the values we want them actually to have, i.e. 1.014 for  $\Sigma_{\text{H}}$  etc. This gives a set of *five equations in six unknowns*,  $\kappa, q_1, q_2$  etc. Thus we have to make an assumption regarding the value of one of the non-diagonal coefficients. To save space we shall not reproduce the five equations but shall only state the value of the solution.

On making the physically plausible assumption that the coupling in the potential energy between the bending of the  $\text{CBr}_2$  and the  $\text{CH}_2$  (or  $\text{CD}_2$ ) radicals is negligible, we have to put  $q_1 = q_2 = 0$ . We can be fairly certain of the non-vanishing of  $r_1$ , the coupling between  $\Delta R$  and  $R\Delta\theta$ . But suppose that due to some reason we had put  $r_1 = 0$ ; the question is whether or not the internal structure of the problem itself will constrain us to give up a faulty assumption. This is actually found to be the case. For with  $r_1 = 0$  we get the following solution of the set of 5 linear equations (note the important

remark on notation just made regarding the meaning of  $\alpha$ ,  $\rho$  etc. at this point of the calculation).

$$\alpha = -0.056, \quad q_1 = -0.76, \quad q_2 = -0.19, \quad \rho = -3.81, \quad \sigma = 0.295.$$

which is obviously not acceptable because of the very large values of  $\rho$  and  $\sigma$ . Thus we are definitely prevented from assuming  $r_1 = 0$ , which position is quite satisfactory from a physical point of view.

With  $r_1 \neq 0$  we now have 4 variables viz.  $\alpha$ ,  $\rho$ ,  $\sigma$  and  $r_1$ . Regarding the other two we shall have to find which one of them (or perhaps both) can be neglected. The test of this would be the degree to which the solution is sensitive to their inclusion or not. But before we do this it is well to see how near we can get to the required solution with  $r_1$  alone i.e. with  $q_1 = q_2 = 0$ .

We have now five equations in four unknowns. If we solve the set we finally arrive at two equations in one unknown (after having eliminated the rest); taking this to be  $r_1$  we find that these two equations are

$$\left. \begin{array}{l} r_1 = +0.564 \\ r_1 = +0.465 \end{array} \right\} \text{average} + 0.515$$

showing thereby that the approximation  $q_1 = q_2 = 0$  is a fairly good approximation (even though rigorously not justified). In other words, if finally we do include  $q_1$  or  $q_2$  or both in our solution, they must have fairly small numerical values. With  $r_1 = 0.515$  we find  $\rho = 0.762$ ,  $\sigma = -0.0377$  and  $\alpha = +0.0170$  so that we now have

$$\Phi = \begin{bmatrix} 0.877 & 0 & 0 \\ 0 & 6.26 & +0.515 \\ 0 & +0.515 & 0.342 \end{bmatrix}$$

This gives  $\Sigma_{\text{H}} = 1.03184$ ,  $\Sigma_{\text{D}} = 0.79785$ ,  $P_{\text{H}} = 0.25571$ ,  $P_{\text{D}} = 0.15481$  and  $|\Phi| = 1.64498$ , showing the improvement brought about by this step in our method of linearized approximation.

Now we repeat the process of solving linear equations as above by writing  $0.877 + \alpha$  etc. in the above  $\Phi$  until we arrive at all the five desired values i.e.  $\Sigma_{\text{H}} = 1.01434$ , ...,  $|\Phi| = 1.83190$ . To do this we take two different paths, one with  $q_1 = 0$  the other with  $q_2 = 0$ . After two or three repetitions of the process (each repetition involving the formulation and solution of five linear equations in five unknowns) we arrive at the following two  $\Phi$ 's :



$$\begin{bmatrix} 0.8376 & 0 & -0.02499 \\ 0 & 6.356 & +0.6857 \\ -0.02499 & +0.6857 & 0.4167 \end{bmatrix} (\equiv \Phi_1, \text{ say})$$

$$\begin{bmatrix} 0.8405 & +0.1116 & 0 \\ +0.1116 & 6.901 & +0.8035 \\ 0 & +0.8035 & 0.4101 \end{bmatrix} (\equiv \Phi_2, \text{ say})$$

Needless to say the actual  $\Phi$  lies somewhere between  $\Phi_1$  and  $\Phi_2$ . It is satisfactory to note that the constants apart from  $q_1$  and  $q_2$ , are so very near each other in  $\Phi_1$  and in  $\Phi_2$ . Obviously the arbitrariness in the problem cannot possibly be removed. We can choose a  $\Phi$  lying anywhere between  $\Phi_1$  and  $\Phi_2$ . Because of the fact that of the two lower frequencies one is very much smaller than the other, we take (quite arbitrarily) not the arithmetic mean of  $\Phi_1$ , and  $\Phi_2$  but a sort of weighted mean i.e. a  $\Phi$  which is a third of the way from  $\Phi_2$ , i.e. we give  $\Phi_2$  twice the weight of  $\Phi_1$ . We thus take  $\Phi = (\Phi_1 + 2\Phi_2)/3$  (\*)

$$\Phi = \begin{bmatrix} 0.8395 & +0.0744 & -0.00833 \\ +0.0744 & 6.719 & +0.7642 \\ -0.00833 & +0.7642 & 0.4123 \end{bmatrix}$$

Taking this  $\Phi$  we get the following roots from the respective determinantal equation :

$C_2H_2Br_2$ :	0.061600,	0.28449,	0.66825	calculated
	(0.061064,	0.28529,	0.66799)	experimental
$C_2D_2Br_2$ :	0.046730,	0.23078,	0.51131	calculated
	(0.047168,	0.23005,	0.51157)	experimental

D.) Now we have to add on the remaining frequency i.e. we have to unblock the high frequency. We already have the value 10.33 for the diagonal constant for this frequency, and we get finally the following for the matrix of the potential energy of anti-symmetric vibrations.

$$4H = \begin{bmatrix} \Delta I & I\Delta\alpha & \Delta R & R\Delta\theta \\ 10.33 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.8395 & +0.0744 & -0.00833 \\ 0 & +0.0744 & 6.719 & +0.7642 \\ 0 & -0.00833 & +0.7642 & 0.4123 \end{bmatrix}$$

---

(\*) Obviously this is quite arbitrary. We could have taken for example  $q_1 = -0.01$  which would have correspondingly changed slightly all the other components; in other words the choice of  $\Phi$  is arbitrary to the extent of a small variation in any one of the six components of  $\Phi$ .



The following are thus the final calculated squares of frequencies :  
(in units of  $(1303.06)^2 \text{ cm}^{-2}$ )

$\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$ :	0.061600,	0.28449,	0.66825,	$\infty$	(i.e. C—H blocked)
	0.061566,	0.28434,	0.66628,	5.77290	(C—H unblocked)
	(323)	(695)	(1063)	(3133)	$\text{cm}^{-1}$
	0.061064,	0.28529,	0.66799,	5.68896	(experimental)
	(322)	(696)	(1065)	(3108)	$\text{cm}^{-1}$
$\text{C}_2\text{D}_2\text{Br}_2$ :	0.047168,	0.23078,	0.51131,	$\infty$	(i.e. C—D blocked)
	0.046670,	0.22963,	0.50750,	3.23360	(C—D unblocked)
	(281)	(624)	(928)	(2344)	$\text{cm}^{-1}$
	0.047168,	0.23005,	0.51157,	3.22205	(experimental)
	(283)	(625)	(932)	(2339)	$\text{cm}^{-1}$

Firstly we make no effort to adjust the constant 10.33 to make the agreement of the highest frequency with the observed value better than it is above; this is because of the anharmonicity of this vibration. A precise value for this constant (taken 10.33 above) would be profitable only after the frequency has been corrected for anharmonicity. Secondly we remark the appearance of Rayleigh's rule in the above stated set of numbers in the fact that there is consistently a decrease of all frequencies on unblocking. This by the way is a sound check for the numerical part of the work. For a numerical check we have still further the sum rules of Decius and Wilson <sup>(8)</sup>, which here provide one check namely  $\Sigma_{\text{H}} - \Sigma_{\text{D}} = (1/m_{\text{H}} - 1/m_{\text{D}}) (10.33 + 0.8395)$ ; we find for the two sides of this equation 2.76769 and 2.76775 respectively, the left hand side having been obtained from the calculated values given above. Thirdly the very slight effect of the blocking or unblocking on the three remaining frequencies is a proof of the soundness of the hypothesis that the problem is divisible into two sections as above.

Regarding the one element of arbitrariness in the above, it can be removed later when we consider the vibrations of  $\text{C}_2\text{HDBr}_2$ . This can be done by choosing such a  $\Phi$  between  $\Phi_1$  and  $\Phi_2$  which gives the best fit for the relevant frequencies of  $\text{C}_2\text{HDBr}_2$ . In view of the small difference between  $\Phi_1$  and  $\Phi_2$  this should not be so formidable.

This completes the solution of the problem of the anti-symmetric vibrations of  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$  and of  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Br}_2$ .

## 8. THE SYMMETRIC MODES OF VIBRATION :

Five modes of vibration listed in section 5 have now to be considered. As in the case of anti-symmetric vibrations we use the process

of blocking some vibrations so as to reduce the size of the problem. The technique used in the following is exactly the same as in article 7 with two differences. Firstly whereas in article 7 we arrived at a result in a straightforward manner, now we shall face some very unexpected difficulties; in other words the result of article 7 is exactly what we hoped to find from our physical insight into the problem, but now we shall find that *the problem automatically forces us to give up certain assumptions which were adopted on grounds of physical plausibility*; this refers in particular to the expected independence of the motion of  $\text{CH}_2$  and  $\text{CBr}_2$  which has to be given up in a certain sense as will be seen presently. Secondly a slight change has to be made in tackling the lowest of the five frequencies.

A.) Noticing the great disparity between the three highest and the two lowest frequencies of the five, we divide the problem into

(i)  $\Delta l, l\Delta\alpha, \Delta L$  elastic,  $\Delta R, R\Delta\theta$  free

(ii)  $\Delta l, l\Delta\alpha, \Delta L$  blocked,  $\Delta R, R\Delta\theta$  elastic

The Wilson 'G' matrix for the two are respectively

$$\begin{bmatrix} 1/2m + q^2/C & pq/C & -q/C \\ pq/C & 1/2m + p^2/C & -p/C \\ -q/C & -p/C & 2/C \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 1/2B + s^2/2(m+C) & rs/2(m+C) \\ rS/2(m+C) & 1/2B + r^2/2(m+C) \end{bmatrix}$$

We first take the two low frequencies. Numerical values for the G's are

$$\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2 \begin{bmatrix} 0.017655 & 0.017552 \\ 0.017552 & 0.033284 \end{bmatrix} \quad \text{and} \quad \text{C}_2\text{D}_2\text{Br}_2 \begin{bmatrix} 0.016836 & 0.016292 \\ 0.016292 & 0.031344 \end{bmatrix}$$

The values of the determinants are respectively 0.00027956 and 0.00026230, and the products of the squares of the frequencies are 0.0025610 and 0.0023837, giving thus the value of the determinant of the potential energy matrix 9.16082 from  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$  and 9.08781, from  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Br}_2$  or on the average 9.12432, the small amount of dispersion being a reason for satisfaction.

But even these two frequencies are so widely separated that we apply the process of blocking and freeing to the relevant internal coordinates.

With  $\Delta R$  blocked,  $R\Delta\theta$  elastic, the relevant G's are

$$\begin{aligned} 0.033284 - 0.017450 &= 0.015834 \quad \text{for } \text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2 \\ 0.031344 - 0.015765 &= 0.015579 \quad \text{for } \text{C}_2\text{D}_2\text{Br}_2 \end{aligned}$$

giving the relevant force constant

$$\left. \begin{array}{l} 0.019939/0.015834 = 1.259 \text{ from } \text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2 \\ 0.019723/0.015579 = 1.266 \text{ from } \text{C}_2\text{D}_2\text{Br}_2 \end{array} \right\} \text{ on the average } 1.263$$

With  $\Delta R$  elastic,  $R\Delta\theta$  free we get similarly

$$\left. \begin{array}{l} 0.12844/0.017655 = 7.2750 \text{ from } \text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2 \\ 0.12086/0.016836 = 7.1785 \text{ from } \text{C}_2\text{D}_2\text{Br}_2 \end{array} \right\} \text{ on the average } 7.2267$$

We now have  $1.26 \times 7.23 = 9.110$  which when compared with 9.124 obtained above directly by taking the two together is very close. Keeping this in view we proceed as follows : the potential energy of the two vibrations under consideration involves three parameters and we can solve for these three by demanding that

$$\Sigma(\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2) \text{ or } \Sigma_{\text{H}} = 0.14838, \Sigma(\text{C}_2\text{D}_2\text{Br}_2) \text{ or } \Sigma_{\text{D}} = 0.14058$$

and the determinant of the potential energy matrix containing these three parameters = 9.12432. We get two solutions, which are

$$\left[ \begin{array}{cc} 4.16207 & + 0.05436 \\ + 0.05436 & 2.19300 \end{array} \right] \quad \text{and} \quad \left[ \begin{array}{cc} 2.48128 & - 0.68913 \\ - 0.68913 & 3.86866 \end{array} \right]$$

It is of course not obvious which of these two is acceptable. Usually in such problems only one of the several mathematical solutions is physically acceptable but here unfortunately it is not so. But more important still the diagonal constants in the above two are nowhere near the values 7.23 and 1.26 respectively, which were derived so satisfactorily a moment ago. *This is the first sign that there are some essential factors in this problem which have not yet been taken account of.*

Now we consider the three high frequencies i.e. (I) listed above. The 'G' matrices are

$$\left[ \begin{array}{ccc} 0.51871 & 0.037113 & - 0.043528 \\ 0.037113 & 0.55653 & - 0.071030 \\ - 0.043528 & 0.071030 & 0.16661 \end{array} \right] \quad \text{and} \quad \left[ \begin{array}{ccc} 0.27092 & 0.037113 & - 0.043528 \\ 0.037113 & 0.30874 & - 0.071030 \\ - 0.043528 & - 0.071030 & 0.16661 \end{array} \right]$$

The values of the determinants of these two are respectively 0.044426 and 0.011984.

Using the same notation as in article 7 regarding  $\Sigma$ , P and  $\Pi$  we want these to be

$$\begin{array}{rcl} \Sigma_H = 7.99652 & , & \Sigma_D = 4.94608 \\ P_H = 15.74500 & , & P_D = 6.76796 \\ \Pi_H = 9.00841 & , & \Pi_D = 2.51782 \end{array}$$

Using these values of  $\Pi_H$  and  $\Pi_D$ , we get the determinant of the potential energy matrix, this being

$$\begin{array}{lcl} 9.00841/0.044426 = 202.7738 \text{ from } C_2H_2Br_2 & \left. \vphantom{\begin{array}{l} 9.00841/0.044426 = 202.7738 \text{ from } C_2H_2Br_2 \\ 2.51782/0.011984 = 210.1002 \text{ from } C_2D_2Br_2 \end{array}} \right\} & \begin{array}{l} \text{on the average} \\ 206.4370 \end{array} \\ 2.51782/0.011984 = 210.1002 \text{ from } C_2D_2Br_2 & & \end{array}$$

Now considering the C—H frequency to be big enough to be separable from the other two by  $\Delta l$  being blocked we get the **G** matrices

$$\begin{bmatrix} 0.55387 & -0.067916 \\ -0.067916 & 0.16296 \end{bmatrix} \text{ and } \begin{bmatrix} 0.30365 & -0.065068 \\ -0.065068 & 0.15962 \end{bmatrix}$$

whose determinants are 0.085647 and 0.044235 respectively. This gives for the determinant of the relevant potential energy matrix

$$\begin{array}{lcl} 1.4945 \times 1.1200/0.085647 = 19.543 \text{ from } C_2H_2Br_2 & \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1.4945 \times 1.1200/0.085647 = 19.543 \text{ from } C_2H_2Br_2 \\ 1.4058 \times 0.61153/0.044235 = 19.435 \text{ from } C_2D_2Br_2 \end{array}} \right\} & \begin{array}{l} \text{on the average} \\ 19.489 \end{array} \\ 1.4058 \times 0.61153/0.044235 = 19.435 \text{ from } C_2D_2Br_2 & & \end{array}$$

The force constant for elastic  $\Delta l$  and the other two free, is immediately

$$\begin{array}{lcl} 5.3821/0.51871 = 10.376 \text{ from } C_2H_2Br_2 & \left. \vphantom{\begin{array}{l} 5.3821/0.51871 = 10.376 \text{ from } C_2H_2Br_2 \\ 2.9287/0.27092 = 10.811 \text{ from } C_2D_2Br_2 \end{array}} \right\} & \begin{array}{l} \text{on the average} \\ 10.594 \end{array} \\ 2.9287/0.27092 = 10.811 \text{ from } C_2D_2Br_2 & & \end{array}$$

The product  $19.489 \times 10.59 = 206.466$  is near enough 206.4370 for us to feel satisfied regarding the general correctness of our procedure above. Hence we proceed with the calculations of further details. We try to find the three parameters in the potential energy for the two vibrations above, with  $\Delta l$  blocked. The determinant of the matrix of this potential energy was just found to be 19.489; we demand further the sum of the squares of the frequencies to be 2.6145 ( $= 1.4945 + 1.1200$ ) and 2.0173 ( $= 1.4058 + 0.61153$ ). Again we get two solutions

$$\begin{bmatrix} 2.280 & + 0.3805 \\ + 0.3805 & 8.611 \end{bmatrix} \text{ and } \begin{bmatrix} 2.294 & + 1.542 \\ + 1.542 & 9.531 \end{bmatrix}$$

There is no definite way of choosing between the two, but except for the non-diagonal constant the two solutions are fairly the same, which is a source of some satisfaction.

Hence for the three frequencies together we take the following as a rough first approximation.



$$\begin{bmatrix} 10.00 & 0 & 0 \\ 0 & 2.3 & 1.0 \\ 0 & 1.0 & 9.0 \end{bmatrix}$$

and proceed as in article 7 by assuming this to be near enough the true solution so that we can tackle the problem in a linearized form. We write

$$\begin{bmatrix} 10.00 + \alpha & a_1 & a_2 \\ a_1 & 2.3 + \beta & 1.0 + b_1 \\ a_2 & 1.0 + b_1 & 9.0 + \gamma \end{bmatrix}$$

and neglect the squares of  $\alpha$ ,  $a_1$  etc. wherever they occur. Assuming for the moment a coupling  $a_1$  but zero coupling  $a_2$  we get a satisfactory solution for  $\alpha_0$ ,  $a_1$ ,  $\beta_0$ ,  $b_1$  and  $\gamma_0$  making the above matrix the following :

$$\begin{bmatrix} 10.331 & -0.136 & 0 \\ -0.136 & 1.979 & +1.144 \\ 0 & +1.144 & 10.256 \end{bmatrix}$$

The large value 10.256 (for the diagonal constant for  $\Delta L$ ) is a source of annoyance because we expect this to be in the neighbourhood of 9.0. Anyhow if we repeat the same process all over again starting with the above values putting  $10.331 + \alpha$  etc... we get instead of an improvement, a completely unacceptable set of  $\alpha$ ,  $a_1$  etc. viz :

$$a_1 = -1.69, b_1 = -2.39, \gamma = -1.24, \beta = -0.18 \text{ and } \alpha = -0.18$$

which is not acceptable considering for example that  $b_1$ , is an increment of first order in the quantity 1.144.

By now it is fairly obvious that there is something fundamentally wrong with the way in which we have formulated the problem; that is to say we have made certain assumptions in our method of solution which is so contrary to the reality that as a consequence we are faced with numerous doubts and difficulties. In fact upto now we have not been able to arrive even at one single categoric decision in any part of our solution. It is thus clear that we need a new formulation of the problem. What this new formulation has to be will be borne out in the following which can at the same time be regarded as final proof that we have to give up the above path, and adopt a different one.

We adopt (quite arbitrarily) the following matrix for the three high frequencies just discussed :



$$\begin{bmatrix} 10.31 & 0 & 0 \\ 0 & 2.24 & + 0.6 \\ 0 & + 0.6 & 9.1 \end{bmatrix}$$

The coupling  $+ 0.6$  between  $l\Delta\alpha$  and  $\Delta L$  having been adopted out of a solution of the ethylene problem by Charette and Manneback <sup>(4)</sup>. This potential gives the following squares of frequencies :

$$\begin{array}{ccccc} 5.3970, & 1.1487 & 1.4795, & \text{for} & \text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2 \\ 2.9257, & 0.6154 & 1.3743, & \text{for} & \text{C}_2\text{D}_2\text{Br}_2 \end{array}$$

Next for the low frequencies (with the above three blocked) we take

$$\begin{bmatrix} 4.162 & + 0.0544 \\ + 0.0544 & 2.193 \end{bmatrix}$$

this being one of the two solutions obtained in the first part of this article. The squares of frequencies with this are

$$\begin{array}{cc} 0.12854 & 0.019845, \text{ for } \text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2 \\ 0.12076 & 0.019818, \text{ for } \text{C}_2\text{D}_2\text{Br}_2 \end{array}$$

Thus a first trial gives for the complete symmetric problem a potential energy with the matrix (\*)

$$\begin{bmatrix} \Delta l & l\Delta\alpha & \Delta L & \Delta R & R\Delta\theta \\ 10.31 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2.24 & + 0.6 & 0 & 0 \\ 0 & + 0.6 & 9.1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4.162 & + 0.0544 \\ 0 & 0 & 0 & + 0.0544 & 2.193 \end{bmatrix}$$

and this gives for  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$  the five squares of frequencies 5.3973, 1.17417, 1.5926, 0.11685, 0.019839

The following arrangement gives an idea of the change occurring in going from the separation to the combination of all five :

	$\Delta l$	$l\Delta\alpha$	$\Delta L$	$\Delta R$	$R\Delta\theta$
All together	5.3973,	1.1742,	1.5926,	0.11685,	0.019839
Separately	5.3970,	1.1487,	1.4795,	0.12854,	0.019845
Experimental	5.3821,	1.1200,	1.4945,	0.12844,	0.019939

We immediately notice that the first and the last columns have values which hardly depend at all on the two different modes of calculation while the middle three are strongly affected. This is proof that we are not justified in separating out the five frequencies

(\*) This matrix is related to the F matrix in section 4, as explained in that section.

as we did above. The division that the problem forces on us is that into three sections.

$$[\Delta l] \quad [l\Delta\alpha, \Delta l, \Delta R] \quad [R\Delta\theta],$$

B.) With  $\Delta l$  blocked,  $l\Delta\alpha$ ,  $\Delta l$ , and  $\Delta R$  elastic, and with  $R\Delta\theta$  free, the 'G' matrices are

$$\begin{bmatrix} 0.55388 & -0.067916 & 0 \\ -0.067916 & 0.16296 & -0.045372 \\ 0 & -0.045372 & 0.030968 \end{bmatrix} \text{ for } C_2H_2Br_2$$

$$\begin{bmatrix} 0.30365 & -0.065068 & 0 \\ -0.065068 & 0.15962 & -0.045372 \\ 0 & -0.045372 & 0.030968 \end{bmatrix} \text{ for } C_2D_2Br_2$$

with determinants 0.0015121 and 0.00074476 respectively. The product of the squares of the three frequencies are respectively 0.21498 and 0.10390 and give for the determinant of the potential energy matrix

$$\left. \begin{array}{l} 0.21498/0.0015121 = 142.1749 \text{ from } C_2H_2Br_2 \\ 0.10390/0.00074476 = 139.5120 \text{ from } C_2D_2Br_2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{on the average} \\ 140.8435 \end{array}$$

Hence we are aiming at a potential energy which will give us

$$\Sigma_H = 2.74291, \quad \Sigma_D = 2.13820$$

$$P_H = 2.00959, \quad P_D = 1.10351$$

and the determinant of the potential energy matrix = 140.8435. We denote this part of the potential energy matrix by  $\Psi$ , where

$$\Psi \equiv \begin{bmatrix} b_0 & b_1 & b_2 \\ b_1 & c_0 & c_1 \\ b_2 & c_1 & d_0 \end{bmatrix}$$

From the indecisive solution we obtained under A for the two coordinates  $l\Delta\alpha$  and  $\Delta l$ , together (with  $\Delta R$ ,  $R\Delta\theta$  free and  $\Delta l$  blocked), we see that we can adopt as a first try a value 2.3 for  $b_0$ . (That this is quite justified is seen by the more substantial evidence which a glance at the two G matrices just given immediately shows; we have approximately  $b_0 (0.554 - 0.304) = \Sigma_H - \Sigma_D = 0.605$  or  $b_0 \sim 2.42$ ).

We have seen in the previous effort that with  $\Delta l$ ,  $l\Delta\alpha$  and  $\Delta l$  blocked,  $R\Delta\theta$  free, the force constant  $d_0$  for  $\Delta R$  is  $\sim 7.2$ ; further for  $\Delta l$  we expect a value  $c_0$  in the neighbourhood of 8.8. Hence as a very rough approximation for  $\Psi$  we can take

$$\begin{bmatrix} 2.3 & 0 & 0 \\ 0 & 8.8 & 0 \\ 0 & 0 & 7.2 \end{bmatrix}$$

Regarding  $b_2$ , which is the coupling between  $l\Delta z$  and  $\Delta R$ , i.e. between one coordinate in the bromine part and the other in the hydrogen (or deuterium) part of the molecule, we can expect its value to be negligible. Hence to improve upon the above  $\Psi$  we take instead

$$\begin{bmatrix} 2.3 + \beta' & b_1 & 0 \\ b_1 & 8.8 + \gamma' & c_1 \\ 0 & c_1 & 7.2 + \delta' \end{bmatrix}$$

and regard  $\beta'$ ,  $b_1$ , etc., as small quantities whose squares are negligible.

As usual setting up five linear equations in five unknowns  $\beta'$ ,  $\gamma'$ ,  $\delta'$ ,  $b_1$ ,  $c_1$  we get the solution :

$$\beta' = -0.018, \gamma' = +2.27, \delta' = -2.04, b_1 = +0.519 \text{ and } c_1 = +4.56$$

which is obviously quite unacceptable. The degree to which this is unacceptable shows clearly that the defect in the above rough  $\Psi$  is not just, that it is too far from the true  $\Psi$  for linearization to be workable, but that here again we are faced with an unexpected difficulty of a fundamental nature.

We do not reproduce here various other  $\Psi$ 's that were tried (always with  $b_2 = 0$ ) but without exception every single effort at the formulation of the five equations in the five unknowns gave a solution quite absurd and unacceptable like the one given above.

The attention naturally is drawn towards our assumption above that  $b_2 = 0$ , made on the basis of very plausible physical ideas regarding the independence in the potential energy of the  $\text{CH}_2$  part of the molecule vis-à-vis the  $\text{CBr}_2$  part. The following shows the necessity of giving up this assumption, leading us finally to the required solution of the problem.

C.) It is now necessary to tackle this problem to a certain degree in an algebraic manner to see the interdependance of the various components of  $\Psi$ . The following algebra is long but does produce results, thanks to the simple assumption that the two  $\mathbf{G}$  matrices for the problem given at the beginning of  $\mathbf{B}$  are not what they actually are, but slightly different. We notice that except for one element

all others are either identical or very nearly so. Hence we adopt the following  $\mathbf{G}$ 's

$$\begin{bmatrix} 0.55388 & -0.066492 & 0 \\ -0.066492 & 0.16129 & -0.045372 \\ 0 & -0.045372 & 0.030968 \end{bmatrix} \quad \text{for } \text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$$

$$\begin{bmatrix} 0.30365 & -0.066492 & 0 \\ -0.066492 & 0.16129 & -0.045372 \\ 0 & -0.045372 & 0.030968 \end{bmatrix} \quad \text{for } \text{C}_2\text{D}_2\text{Br}_2$$

It is to be noted specially that this artifice of slightly changing the  $\mathbf{G}$ 's is strictly temporary; its purpose will soon be evident and it will be given up when it has served the purpose of giving us greater insight into the structure of the potential energy matrix.

With the above  $\mathbf{G}$ 's the problem is to find the  $\Psi$ , that will give us

$$\begin{aligned} \Sigma_{\text{H}} &= 2.7429, & \Sigma_{\text{D}} &= 2.1382 \\ \text{P}_{\text{H}} &= 2.0096, & \text{P}_{\text{D}} &= 1.1035 \\ \text{and } |\Psi| &= 140.8435 \end{aligned}$$

The determinantal equation for the two molecules is now, symbolically (\*) :

$$\begin{vmatrix} \beta_{\text{H}} & \eta & 0 \\ \eta & \gamma & \xi \\ 0 & \xi & \delta \end{vmatrix} - \begin{bmatrix} b_0 & b_1 & b_2 \\ b_1 & c_0 & c_1 \\ b_2 & c_1 & d_0 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & \lambda & 0 \\ 0 & 0 & \lambda \end{bmatrix} = 0, \text{ for } \text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$$

$$\begin{vmatrix} \beta_{\text{D}} & \eta & 0 \\ \eta & \gamma & \xi \\ 0 & \xi & \delta \end{vmatrix} - \begin{bmatrix} b_0 & b_1 & b_2 \\ b_1 & c_0 & c_1 \\ b_2 & c_1 & d_0 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & \lambda & 0 \\ 0 & 0 & \lambda \end{bmatrix} = 0, \text{ for } \text{C}_2\text{D}_2\text{Br}_2$$

or

$$\Sigma_{\text{H}} = \beta_{\text{H}} b_0 + \gamma c_0 + \delta d_0 + 2\xi c_1 + 2\eta b_1 \quad (1)$$

$$\Sigma_{\text{D}} = \beta_{\text{D}} b_0 + \gamma c_0 + \delta d_0 + 2\xi c_1 + 2\eta b_1 \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{P}_{\text{H}} &= (\gamma\delta - \xi^2) (c_0 d_0 - c_1^2) + (\delta\beta_{\text{H}}) (d_0 b_0 - b_2^2) + (\beta_{\text{H}}\gamma - \eta^2) (b_0 c_0 - b_1^2) \\ &+ 2\beta_{\text{H}}\xi (b_0 c_1 - b_1 b_2) + 2\delta\eta (b_1 d_0 - b_2 c_1) + 2\xi\eta (b_1 c_1 - b_2 c_0) \quad (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{P}_{\text{D}} &= (\gamma\delta - \xi^2) (c_0 d_0 - c_1^2) + (\delta\beta_{\text{D}}) (d_0 b_0 - b_2^2) + (\beta_{\text{D}}\gamma - \eta^2) (b_0 c_0 - b_1^2) \\ &+ 2\beta_{\text{D}}\xi (b_0 c_1 - b_1 b_2) + 2\delta\eta (b_1 d_0 - b_2 c_1) + 2\xi\eta (b_1 c_1 - b_2 c_0) \quad (4) \end{aligned}$$

$$|\Psi| = b_0 (c_0 d_0 - c_1^2) + b_1 (c_1 b_2 - b_1 d_0) + b_2 (b_1 c_1 - b_2 c_0) \quad (5)$$

---

(\*) No confusion will arise here with the precedingly defined  $\beta \gamma \delta$ .

We get from (1) and (2),  $b_0 = \frac{(\Sigma_H - \Sigma_D)}{(\beta_H - \beta_D)}$ . Thus  $b_0$  can be regarded as known and the number of equations reduced to four. Then subtracting (4) from (3), we get

$$\begin{aligned} P_H - P_D &= \delta(\beta_H - \beta_D) (d_0 b_0 - b_2^2) + \gamma(\beta_H - \beta_D) (b_0 c_0 - b_1^2) \\ &\quad + 2 \xi (\beta_H - \beta_D) (b_0 c_1 - b_1 b_2) \\ &= (\beta_H - \beta_D) [\delta(d_0 b_0 - b_2^2) + \gamma(b_0 c_0 - b_1^2) + 2\xi (b_0 c_1 - b_1 b_2)] \end{aligned}$$

$$\text{or } \delta(d_0 b_0 - b_2^2) + \gamma(b_0 c_0 - b_1^2) + 2\xi(b_0 c_1 - b_1 b_2) = \frac{(P_H - P_D)}{(\beta_H - \beta_D)}$$

$$\text{or } b_0 [\gamma c_0 + \delta d_0 + 2\xi c_1] = \frac{(P_H - P_D)}{(\beta_H - \beta_D)} + \delta b_2^2 + \gamma b_1^2 + 2\xi b_1 b_2$$

Then with (1) we get

$$b_0 [\Sigma_H - \beta_H b_0 - 2\eta b_1] = \frac{(P_H - P_D)}{(\beta_H - \beta_D)} + \delta b_2^2 + \gamma b_1^2 + 2\xi b_1 b_2 \quad (6)$$

Equation (6) contains only the two unknown  $b_1, b_2$ . We can now study the interrelation between these two constants. Substituting the appropriate numerical values in (6) it becomes

$$0.066740 b_1^2 - 0.037549 b_1 b_2 + 0.012814 b_2^2 - 0.13298 b_1 = -0.094014$$

Suppose we take  $b_2 = 0$ ; this is the assumption we made in **B** and we had already started to doubt the validity of this assumption. With  $b_2 = 0$ , we have

$$0.066740 b_1^2 - 0.13298 b_1 + 0.094014 = 0$$

*This gives imaginary roots for  $b_1$ . This is sufficient proof that  $b_2 = 0$  is a wrong hypothesis and hence our failure in part **B** of the present discussion. And vice versa, putting  $b_1 = 0$  makes*

$$0.012814 b_2^2 = -0.094014, \text{ imaginary } b_2.$$

*Thus both  $b_1$  and  $b_2$  cannot vanish. This conclusion is forced on us through the structure of the problem. True we have arrived at it by means of **G**'s slightly different from what they really are, but the very fact of their being only slight modifications of the real **G**'s means that the conclusion we are now arriving at must hold good in the real case as well.*

Now it is easy enough to fix  $b_1$  and  $b_2$ . Taking  $b_1 = 0.5, 0.6$ ,



0.7, etc. we find that  $b_2$  remains imaginary upto  $b_1 = 1.0$  and becomes real for  $b_1 = 1.005$ , becoming equal to 1.472. Considering the present stage of our knowledge of the solution we do not make any further effort to make the values of  $b_1$  and  $b_2$  more precise and adopt  $b_1 = 1.005$  and  $b_2 = 1.472$ .

We already know  $b_0 (= 2.417)$  and we expect  $c_0$  and  $d_0$  to be in the neighbourhood of 9.0 and 7.0 respectively. Using these values we find from equation (1) the only unknown left, this being  $c_1$ . This comes out  $c_1 \sim 1.5$ . Hence the following  $\Psi$ , a first approximation

$$\begin{bmatrix} 2.5 & + 1.0 & + 1.5 \\ + 1.0 & 9.5 & + 1.5 \\ + 1.5 & + 1.5 & 7.2 \end{bmatrix}$$

The value of the determinant is 141.30.

The arbitrariness with which the numbers above have been fixed, of course in the neighbourhood of the expected values, is something which is automatically rectified in the higher approximations, provided of course the starting point is not quite contrary to the real state of affairs, for example the failure in **B**.

We now put

$$\Psi = \begin{bmatrix} 2.5 + b_0 & + 1.0 + b_1 & + 1.5 + b_2 \\ + 1.0 + b_1 & 9.5 + c_0 & + 1.5 + c_1 \\ + 1.5 + b_2 & + 1.5 + c_1 & 7.2 + d_0 \end{bmatrix}$$

and regard the squares of all the  $b_0, c_0, c_1$  etc... as negligible. This as usual gives five equations in the six quantities  $b_0, c_0, d_0, b_1, b_2, c_1$ . The **G** matrices now used being the exact **G**'s and not the slight modifications we have just employed. It is clear that we have extracted all we could out of the artifice of using slightly modified **G**'s, and now we go back to the actual **G**'s.

There is now an arbitrariness forced on us because there are six unknowns and only five equations. But this difficulty fortunately resolves itself fairly satisfactorily. The five equations can be reduced by successive elimination to two equations in  $b_1, b_2, c_1$  and finally on eliminating one of them to one equation in two unknowns. Starting with the above  $\Psi$  one gets e.g.

$$15.85 b_2 + 2.71 c_1 = -13.482$$

showing that whereas  $c_1 = 0$  is allowable,  $b_2 = 0$  is certainly not (at least at the present stage) for that will make  $c_1 \sim -5$  which is absurd. Hence we are constrained to refuse  $b_2 = 0$ . Moreover

the smallness of 2.71 compared with 13.482 means that even if we take  $c_1 \sim +0.1$  for example, it will make little difference for  $b_2$ .

Taking  $c_1 = 0$  we find the improved  $\Psi$ , this being

$$\begin{bmatrix} 2.31 & +0.72 & +0.65 \\ +0.72 & 9.09 & +1.5 \\ +0.65 & +1.5 & 6.93 \end{bmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{The value of the determinant is} \\ 134.2889 \end{array}$$

Repeating the same process all over again (setting up five equations and solving them) we get finally

$$24.65 b_2 + 2.76 c_1 = 4.80$$

again showing that at this stage  $c_1$  can be eliminated without doing any damage. With  $c_1 = 0$  we get

$$\begin{bmatrix} 2.3126 & +0.6874 & +0.6695 \\ +0.6874 & 8.9717 & +1.5 \\ +0.6695 & +1.5 & 7.4115 \end{bmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{The value of the determinant is} \\ 142.4249 \end{array}$$

Another repetition gives

$$23.97 b_2 + 2.87 c_1 = 4.31$$

and arguing as before we get  $\Psi$

$$\begin{bmatrix} 2.3127 & +0.6934 & +0.8492 \\ +0.6934 & 8.9666 & +1.5 \\ +0.8492 & +1.5 & 7.46121 \end{bmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{With determinant} \\ 141.2351 \end{array}$$

Another repetition gives finally

$$21.52 b_2 + 2.87 c_1 = +0.204$$

showing that now we are at a stage where a value given to  $c_1$  will have any appreciable effect on the solution. Still maintaining  $c_1 = 0$  we get for  $\Psi$

$$\begin{bmatrix} 2.3128 & +0.6984 & +0.8587 \\ +0.6984 & 8.9739 & +1.5 \\ +0.8587 & +1.5 & 7.4439 \end{bmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{With determinant} \\ 140.8420, \text{ the} \\ \text{value required being } 140.8435 \end{array}$$

Now if we again repeat the process all over again for the fourth time, since all the  $\Sigma_H, \dots, |\Psi|$  have now been achieved we get a set of 5 homogeneous equations in the six unknowns, whose final reduction leads to

$$\begin{array}{ll} b_0 = -0.01355 c_1 & b_1 = -0.008907 c_1 \\ c_0 = -0.5313 c_1 & b_2 = -0.1334 c_1 \\ d_0 = -0.2969 c_1 & \end{array}$$

As is natural to expect  $c_0$  and  $d_0$  are more intimately related to  $c_1$  than the others. But in any case relatively to the values of which  $c_0$ ,  $d_0$  etc. are increments, a certain acceptable increment  $c_1$  in the quantity  $+ 1.5$  will produce very small variations. Allowing for this degree of arbitrariness we finally fix for  $\Psi$  the last matrix just given.

D.) Now to add on the lowest frequency, by allowing coordinate  $R\Delta\theta$  to be elastic instead of letting it free still keeping  $\Delta l$  blocked. As has been repeatedly done in the above treatment, we approach the solution of the problem by concentrating on the sum of squares of the frequencies, their sum of products in pairs, our symbols  $\Sigma$ ,  $P$  etc. But in treating the lowest frequency all on its own, this is not any more valuable. This is seen e.g. in  $\Sigma_H$ , which for the three frequencies of  $C$  is 2.7429 for  $C_2H_2Br_2$  and the frequency we now want to add on has only  $\sim 0.02$  for its square. Any effort we make in the usual way will obviously fail to produce the lowest frequency whose small numerical value will get lost, so to say, in the large values of the others. Hence we adopt a slight modification which is the following.

Firstly we know from  $A$  an approximate value of the diagonal term for  $R\Delta\theta$ , this being  $\sim 1.26$ . Then we write down for the potential matrix for this problem of four frequencies the following :

$$\begin{bmatrix} 2.3128 & + 0.6984 & + 0.8587 & 0 \\ + 0.6984 & 8.9739 & + 1.5 & 0 \\ + 0.8587 & + 1.5 & 7.4439 & d_1 \\ 0 & 0 & d_1 & 1.26 + \varepsilon \end{bmatrix}$$

We note that the absence of coupling between  $R\Delta\theta$  and  $l\Delta\alpha$  and  $\Delta L$  has been arbitrarily imposed, fundamentally for the sake of making the computations practicable. We are aware of the fact that the neglect of these couplings is not quite satisfactory. We hope to achieve our purpose by means of an introduction of two parameters  $d_1$  and  $\varepsilon$ .

With the above potential matrix we set up the determinantal equation for  $C_2H_2Br_2$  and  $C_2D_2Br_2$ . The determinant will contain  $d_1$  and  $\varepsilon$  in various places. In the case of  $C_2H_2Br_2$  we put  $\lambda = 0.019939$  (the experimental value of the square of the lowest frequency) and expand the determinant which now becomes a linear expression in  $d_1$  and  $\varepsilon$ , neglecting their squares as small. The same is done with  $\lambda = 0.12844$  (the value of the next higher frequency assumed coupled

with the lowest through  $d_1$  and of course dynamically also). From the secular equation for  $C_2D_2Br_2$  we similarly get two more expressions in  $d_1$  and  $\epsilon$ . Thus finally we have four equations in two unknowns. We solve them in an approximate way by first reducing them to two equations in two unknowns. The values of  $d_1$  and  $\epsilon$  so obtained we reintroduce into the potential energy and repeat the same process all over again. The fact that in several steps we do arrive at a satisfactory conclusion shows the essential correctness of the assumptions. The following gives an idea of the stepwise addition in  $d_1$  and  $\epsilon$ .

This is the point where we make certain important remarks which reflect upon the nature and the possibilities of the iterative process which is the main theme of this paper. In our calculations, having made certain errors, we did not start with the value  $1.26 + \epsilon$  of the component along the diagonal of the matrix shown but with the value  $2.37 + \epsilon$ . Following the method of iteration just outlined we obtained  $d_1 = -0.37$  and  $\epsilon = -1.0$ . The latter being by hypothesis a small variation in the quantity 2.37, its large value  $-1.0$  was disconcerting. But we persisted with the calculation and found that for the second iteration, starting now with  $-0.37 + d_1$  and  $1.37 + \epsilon$ , the values obtained were  $d_1 = -0.20$  and  $\epsilon = -0.028$  showing immediately the convergence of the iterative process. With  $-0.57 + d_1$  and  $1.342 + \epsilon$  we got  $d_1 = -0.07$  and  $\epsilon = 0.006$  making the two constants  $-0.64$  and  $1.348$ .

Perhaps if we had not made the initial mistake and if we had started off the iteration with the value  $1.26 + \epsilon$  (instead of the erroneous  $2.37 + \epsilon$ ), we might have saved one or perhaps two steps in the iteration, thus arriving at the final value 1.348 much sooner. The remarkable fact here is that given a fair chance the iteration itself is capable of bringing round the components to their correct value; in subsections **A** and **B**, as has been shown, it was unable to do so because of faulty assumptions which could not possibly be rectified during the iteration.

Having arrived at the values  $-0.64$  and  $1.348$ , by a consideration of the closeness with which the equations determining  $d_1$  and  $\epsilon$  were now satisfied the iteration was stopped and the values above adopted as final. The very concise account of this process given above does not give at all an idea of the lengthy computations involved in every single iteration. As regards the point at which the iteration is to be stopped, this is best done when the calculated frequencies come near enough the desired values. An example of this is the follo-



wing; suppose we had stopped the iteration after having obtained  $-0.57$  and  $1.342$ . On calculating the frequencies for  $C_2H_2Br_2$  we find the values  $0.019551$  and  $0.13123$  for the two lowest of the four under consideration now (the other two remain practically untouched). The reason for not being satisfied with  $-0.57$  and  $1.342$  is simply that  $0.019551$  and  $0.13123$  are not close enough to the values demanded viz.  $0.019939$  and  $0.12844$ . On the other hand going one step further with the iteration we get the final values  $-0.64$  and  $1.348$  which give  $0.019860$  and  $0.12884$  which is close enough to  $0.019939$  and  $0.12844$ . Thus the *criterion for a satisfactory potential junction* is, as always, the closeness with which the frequencies calculated come near the expected values.

With  $-0.64$  and  $1.348$  in the potential matrix we get the following four calculated frequencies :

0.019860,	0.12884,	1.13139,	1.50153	for $C_2H_2Br_2$
0.019602,	0.12354,	0.61167,	1.42211	for $C_2D_2Br_2$

E.) The addition i.e. the unblocking of the highest frequency presents no trouble. We have seen in **A** that this when taken alone (others all free) gives a value  $10.594$  for the relevant diagonal term. We now adopt this value, with zero coupling with the rest, making finally *the potential energy matrix for the total symmetric problem* the following (for the relation between this and **F** see section 4).

$\Delta I$	$I\Delta\alpha$	$\Delta L$	$\Delta R$	$R\Delta\theta$
$10.594$	$0$	$0$	$0$	$0$
$0$	$2.3128$	$+ 0.6984$	$+ 0.8587$	$0$
$0$	$+ 0.6984$	$8.9739$	$+ 1.5$	$0$
$0$	$+ 0.8587$	$+ 1.5$	$7.4439$	$- 0.64$
$0$	$0$	$0$	$- 0.64$	$1.348$

We expect naturally that among the values calculated under **D**, only the frequency  $1.42211$  of  $C_2D_2Br_2$  will be affected to some extent by the unblocking of  $\Delta I$ . But as will be seen even this is so little that we can be sure of the general validity of all our assumptions.

The frequencies calculated for the symmetric problem are now :

0.01986,	0.1238,	1.1311,	1.4899,	5.5417	for $C_2H_2Br_2$
0.01950,	0.1234,	0.6114,	1.3671,	2.9917	for $C_2D_2Br_2$

F.) The following arrangement gives a complete idea of the various steps by which we have arrived at the *final result*. (Squares of frequencies in units of  $(1303.06)^2 \text{ cm}^{-2}$ ).



$C_2H_2Br_2$  :

$\Delta l$ blocked } $R\Delta\theta$ free }	0	0.12696	1.1258	1.4901	$\infty$
$\Delta l$ blocked	0.01986	0.12884	1.1314	1.5015	$\infty$
Finally	0.01986	0.12879	1.1311	1.4899	5.5417
	(184 $cm^{-1}$ )	(467 $cm^{-1}$ )	(1386 $cm^{-1}$ )	(1591 $cm^{-1}$ )	(3070 $cm^{-1}$ )
Experimental	0.01994	0.12844	1.1200	1.4945	5.3821
	(184 $cm^{-1}$ )	(467 $cm^{-1}$ )	(1379 $cm^{-1}$ )	(1593 $cm^{-1}$ )	(3023 $cm^{-1}$ )

$C_2D_2Br_2$  :

$\Delta l$ blocked } $R\Delta\theta$ free }	0	0.1224	0.6090	1.4068	$\infty$
$\Delta l$ blocked	0.01960	0.1235	0.6117	1.4221	$\infty$
Finally	0.01960	0.1234	0.6114	1.3671	2.9917
	(183 $cm^{-1}$ )	(458 $cm^{-1}$ )	(1019 $cm^{-1}$ )	(1522 $cm^{-1}$ )	(2252 $cm^{-1}$ )
Experimental	0.01972	0.1209	0.6115	1.4058	2.9287
	(183 $cm^{-1}$ )	(453 $cm^{-1}$ )	(1019 $cm^{-1}$ )	(1545 $cm^{-1}$ )	(2230 $cm^{-1}$ )

We close this very long discussion with the following remarks.

(i) Rayleigh's rule is apparent in all the above figures and guarantees the correctness of the computations. The sum rule is an additional check. We have  $\Sigma_H - \Sigma_D = 3.1982$  from the above calculated values, while theoretically this should be  $1/2 (1/m_H - 1/m_D)$  (10.594 + 2.3128) which is also 3.1982.

(ii) Since  $\Delta l$  vibrations involve the unknown element of anharmonicity (much more than the others), we make no effort to adjust the constant 10.594 to make the agreement with the experimental value of the high frequency better than what it is above.

(iii) There are certain elements of arbitrariness in the above solution even though they have been much reduced. The final removal of some of these will perhaps be possible when the frequencies of  $C_2HDBr_2$  are calculated. We notice that we have imposed a zero coupling between  $\Delta l$  and the other coordinates and are able to produce an acceptable set of calculated frequencies. This point will be discussed again in the concluding remarks further below.

(iv) The most important and unexpected part of the solution is in part C of this section where the non-negligibility of  $b_2$  has appeared. In other words we expected that in the mode of partitioning the matrix shown in E the parts of the matrix in the extreme north-east and south-west would be zero but the appearance of the large constant + 0.8587 in these parts runs counter to this expectation. Thus a most important conclusion is the presence of large coupling between the two vibrational coordinates  $l\Delta\alpha$  and  $\Delta R$  in this molecule. This

is a somewhat surprising result considering the separation through the C—C bond between the  $\text{CBr}_2$  and  $\text{CH}_2$  parts of the molecule.

## 9. CALCULATED AND OBSERVED FREQUENCIES OF $\text{C}_2\text{HDBr}_2$

To test the few elements of arbitrariness that had to be introduced into our calculation of the potential function, the best way is to calculate the frequencies of vibration of the molecule  $\text{C}_2\text{HDBr}_2$ . The result of such a calculation will either enable us to readjust our potential function within its bounds of arbitrariness so as to produce a fit between the observed and calculated frequencies of  $\text{C}_2\text{HDBr}_2$  or otherwise if the fit is already satisfactory we can finalise our calculation with the remark that the nature of the problem and our mode of solution does not enable us to remove the arbitrariness. But a consideration of the calculation made in section 7 and section 8 shows however that whatever arbitrariness there does exist has been considerably narrowed down (almost to negligibility!) and hence even before we apply this test of calculating the frequencies of  $\text{C}_2\text{HDBr}$  we can be fairly certain of finding a very satisfactory fit with the observed values. If this was not so it would certainly imply the necessity of a very drastic reconsideration of the whole problem.

The actual computation now consists of the formulation of the secular determinant which is of 9th order and irreducible into two smaller determinants of size 5 and 4 because of complete absence of symmetry. The roots of the 9th degree polynomial are the required squares of the frequencies.

The following are the calculated and the observed values of the frequencies in  $\text{cm}^{-1}$ .

Calc.	183	462	1267	1552	2297	300	654	947	3100
Obs.	184	458	1258	1563	2282	300	655	949	3061

As in the case of  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$ , the fit of the two highest frequencies (which already is quite satisfactory!) can be made still better but due to the certain intervention of a large anharmonic effect, such an improvement is not really worth while. As to the other frequencies the fit is very satisfactory indeed.

As said above this implies that we cannot hope to remove the arbitrariness in our calculation of sections 7 and 8; but this is not so unsatisfactory because of the very small degree of this arbitrariness.

To get a check on the computation we use the Decius Wilson rule already mentioned in section 3 where it was applied over the experi-

mentally observed values to exhibit the presence of anharmonicity. For the calculated frequencies obviously it must be rigorously satisfied. We have from sections 7, 8 and 9 :

$$\Sigma(\text{H,H}) - \Sigma(\text{H,D}) = 15.0964 - 12.1136 = 2.9828$$

$$\Sigma(\text{H,D}) - \Sigma(\text{D,D}) = 12.1136 - 9.1306 = 2.9830$$

As a matter of further interest we have computed the frequencies of vibration of the hypothetical molecule  $\text{X}_2\text{C} = \text{CBr}_2$  where  $\text{X} = (\text{H} + \text{D})/2$ . Table I shows the nine calculated frequencies for the three actual molecules and this hypothetical molecule; these are the squares of the frequencies reduced with the factor  $(1303.06)^2$  as throughout this paper; the frequencies have been arranged in increasing order of magnitude.

## 10. THE GAUCHE VIBRATIONS

In an unpublished thesis, this problem was completely solved by M<sup>lle</sup> Jacqmain <sup>(10)</sup>. The dimensions used by her were slightly different from the ones adopted in this paper and we shall quote her results together with ours to illustrate the extent to which the calculation of the potential function is dependent upon the choice of dimensions.

This problem of 3 modes of vibration is divisible into two parts according as the motion is symmetrical or not with respect to the plane of symmetry perpendicular to the molecular plane; there are two symmetric and one antisymmetric modes all three being of course anti-symmetric with respect to the molecular plane. The latter is simply the twist of the planes  $\text{H}_2\text{C}$  and  $\text{CBr}_2$  with respect to each other.

To describe the motion of the molecule we choose the 3 internal coordinates which are respectively the distances of the mid points of  $\text{H}_2$  and  $\text{Br}_2$  from the line  $\text{C}-\text{C}$  and the twist of the planes  $\text{H}_2\text{C}$  and  $\text{CBr}_2$  against each other round the  $\text{C}-\text{C}$  axis. For the sake of uniformity of dimensions the latter is multiplied by the distance  $\text{C}-\text{C}$  viz- $l$ .

In terms of these internal coordinates, the potential function, very easily calculable, is the following; for comparison the dimensions used by us are given again, see section 2.

$\begin{array}{cc} 0.69933 & + 0.083780 \\ + 0.083780 & 0.33605 \end{array}$	$\left[ \begin{array}{c} \\ \\ \hline 0.25838 \end{array} \right]$	$\begin{array}{l} \text{C}-\text{H} = 1.07 \text{ \AA} \quad \text{C}-\text{Br} = 1.90 \text{ \AA} \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} = 117^\circ \quad \text{Br}-\text{C}-\text{Br} = 114^\circ \\ \text{C}-\text{C} = 1.31 \text{ \AA} \end{array}$
--	--	--

giving the following calculated squares of frequencies (reduced as

TABLE I  
Calculated Squares of frequencies (in units of  $(1303.06)^2 \text{ cm}^{-2}$ )

	$\delta(\text{CBr}_2)$		$\nu(\text{CBr}_2)$		$\nu(\text{CC})$		$\delta(\text{CYY})$		$\nu(\text{CYY})$	
	s	a	s	a	s	a	s	a	s	a
$\text{H}_2\text{C}=\text{CBr}_2$	0.01986	0.06157	0.1288	0.2843	1.4899	0.6663	1.1311	5.5417	5.7729	
$\text{X}_2\text{C}=\text{CBr}_2$	0.01973	0.05313	0.1261	0.2543	1.4158	0.5555	0.7932	3.8250	4.0775	
$\text{HDC}=\text{CBr}_2$	0.01973	0.05301	0.1259	0.2522	1.4184	0.5283	0.9453	3.1077	5.6631	
$\text{D}_2\text{C}=\text{CBr}_2$	0.01960	0.04667	0.1234	0.2296	1.3671	0.5075	0.6114	2.9917	3.2336	

[s, a denote the symmetry or antisymmetry of the normal mode and do not obviously apply to  $\text{HDC} = \text{CBr}_2$ ; Y is any one of H, D or X depending on the particular molecule. X is simply  $(\text{H} + \text{D})/2$  as explained in the text].



usual with the square of 1303.06); the observed frequencies are given for comparison.

$C_2H_2Br_2$ :	0.09700	0.4619	0.2653	calc.
	0.09660	0.4623	0.2628	obs.
	(405)	(886)	(668)	obs. ( $cm^{-1}$ )
$C_2HDBr_2$ :	0.09153	0.4048	0.1752	calc.
	0.09004	0.4047	0.1749	obs.
	(391)	(829)	(545)	obs. ( $cm^{-1}$ )
$C_2X_2Br_2$ :	0.09289	0.3505	0.1773	$X = (H + D) / 2$
$C_2D_2Br_2$ :	0.08917	0.2965	0.1333	calc.
	0.08958	0.2961	0.1346	obs.
	(390)	(709)	(478)	obs. ( $cm^{-1}$ )

We give here the potential function calculated by Jacqmain whose internal coordinates have been chosen for the above calculation, the dimensions used by Jacqmain are also given.

$\begin{bmatrix} 0.69604 & + 0.07727 \\ + 0.07727 & 0.32680 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & \\ & 0.25837 \end{bmatrix}$	$C-H = 1.08 \text{ \AA}$	$C-Br = 1.95 \text{ \AA}$
		$H-C-H = 118^\circ$	$Br-C-Br = 114^\circ$
		$C-C = 1.32 \text{ \AA}$	

The interesting feature is the rather large change in the coupling constant resulting from a relatively small change in the dimensions.

## 11. CONCLUSION

The most important result of this work is to show that it is possible to solve satisfactorily a complicated vibrational problem (whose complete solution is impracticable) as far as possible without imposing, a priori, a special type of potential function on the molecule. Further it is also possible to approach the solution in successive steps provided the starting point does not involve untenable assumptions.

Even though it has been possible to produce a potential function which gives an acceptable set of calculated frequencies, it is by no means obvious that the last word has been said regarding the potential function. The fact that we have imposed a zero coupling between C—H variation and the rest is specially worth mentioning. One might say that the neglect of these couplings while the correction for anharmonicity has not been made is not so very serious because as Charette and Manneback <sup>(4)</sup> have shown, these are the constants most susceptible to the correction for anharmonicity and hence cannot be precisely determined unless the anharmonicity has been quite satisfactorily accounted for. In fact we have further proof of



this phenomenon; as will be noticed the diagonal constant 10.594 for symmetric vibration  $\nu(\text{C—H})$  is higher than the antisymmetric 10.33 which is contrary to expectation, the reason being that their difference is a quantity most susceptible to the correction for anharmonicity.

*It may not be out of place to repeat again that in complicated vibrational problems, the fact of having obtained a good fit with the observed frequencies is not an absolute test for the complete, unqualified acceptance of the potential function used, this being specially so in the absence of the anharmonic correction.*

Only when the problem of the vibration of  $\text{HBrC=CHBr}$  in its cis and trans form has been solved we might be in a position to get more insight into the electronic structural changes brought about in  $\text{C}_2\text{H}_4$  by the substitution of Br in various parts of the molecule. As yet this is hardly possible.

#### APPENDIX I. — REDUCTION OF A SECULAR DETERMINANT TO A POLYNOMIAL

The usual method of pivotal reduction of a numerical determinant (i.e. one involving no unknown) requires division by the element chosen as the pivotal element. If a secular determinant does not contain the unknown variable in all the elements, as for example in vibrational problems where it is of the form  $|\mathbf{GF} - \lambda\mathbf{I}| = 0$ , pivotal reduction can be carried through by means of an element not involving the unknown. In case this unknown occurs only along the diagonal, as in  $|\mathbf{GF} - \lambda\mathbf{I}| = 0$ , a little consideration shows that several pivotal reductions can be made before the determinant of reduced size contains  $\lambda$  and  $\lambda^2$  throughout. In the general case of such a secular determinant of size  $n$ , this happens, when we have a reduced determinant of size  $n/2$  or  $(n+1)/2$ . For example one of size  $6 \times 6$  reduces to one of  $3 \times 3$  such that the latter contains a quadratic in  $\lambda$  in all its nine elements; this can be multiplied out and yields a polynomial of degree 6. But given a secular determinant of size  $7 \times 7$ , one arrives at a reduced one of size  $4 \times 4$  throughout filled with  $\lambda$  and  $\lambda^2$  which cannot be so easily multiplied out as one of size  $3 \times 3$ .

But when the initial secular determinant contains a large number of zeros, the pivotal reduction when carried out by a judicious choice of the pivotal element yields a determinant of size  $n/2$  or  $(n+1)/2$  still containing elements not involving the unknown. Thus in special cases it can be reduced still further; e.g. in the case of  $\text{HDC=CBBr}_2$  discussed in section 10, it was possible to reduce the determinant of size  $9 \times 9$  to one of size  $3 \times 3$  before all the elements came to involve  $\lambda$ ,  $\lambda^2$  and  $\lambda^3$ ; it was thus possible in this case to get the polynomial of ninth degree from a secular determinant of size  $9 \times 9$  simply by means of a desk calculator. The whole reduction (and a repetition for checking) requires about twelve hours of computational work. The computation of the roots obviously requires further work.

## APPENDIX II

The technique for blocking and freeing of certain internal coordinates of vibration by making use of the 'G' matrix for the complete problem was suggested by Wilson <sup>(12)</sup> and consists of the following.

If  $\mathbf{Q}$  is the vector representing the  $n$  internal coordinates  $(Q_1, Q_2, \dots, Q_n)$  and if  $\mathbf{G}$  is the corresponding matrix then together with the matrix  $\mathbf{F}$  of the potential energy, the secular equation determining the squares of the frequencies is  $|\mathbf{GF} - \lambda \mathbf{I}| = 0$ . The problem is to find the 'G' matrix when certain of the  $Q_j$  are blocked or freed while the rest remain elastic.

When the first  $i$  of the  $Q_j$ 's are to be blocked, we first write  $\mathbf{Q} = (\mathbf{Q}'\mathbf{Q}'')$  where  $\mathbf{Q}'$  is the vector  $(Q_1, Q_2, \dots, Q_i)$  and  $\mathbf{Q}''$  the vector  $(Q_{i+1}, \dots, Q_n)$ . Then  $\mathbf{G}$  is correspondingly partitioned into four parts of relevant size by writing

$$\mathbf{G} \equiv \begin{pmatrix} \mathbf{G}_{11} & \mathbf{G}_{12} \\ \mathbf{G}_{21} & \mathbf{G}_{22} \end{pmatrix}$$

Then the 'G' matrix for the problem with  $\mathbf{Q}'$  blocked is simply  $\mathbf{G}^0 = (\mathbf{G}_{22} - \mathbf{G}_{21}\mathbf{G}_{11}^{-1}\mathbf{G}_{12})$ . The proof has been given by Wilson. If during the solution of the problem, it becomes necessary to block some of the components of  $\mathbf{Q}''$ , exactly the same process is carried out with  $\mathbf{G}^0$ . In fact in complicated problems where the evaluation of  $\mathbf{G}_{11}^{-1}$  is impracticable algebraically, the only way to achieve  $\mathbf{G}^0$  seems to be by this process of blocking in cascade, one coordinate after another, numerically; this is essentially the same computational process as one carries out in the well known pivotal reduction of a matrix; when  $\mathbf{G}_{11}$  is of large size, the difficulty of first evaluating  $\mathbf{G}_{11}^{-1}$  to get  $\mathbf{G}^0$  is thus only an apparent difficulty.

On the other hand when the last  $(n - i)$  of the  $Q_j$ 's are to be freed, the relevant 'G' matrix is simply  $\mathbf{G}_{11}$  and the problem presents no difficulties once  $\mathbf{G}$  has been found.

Moreover it is also obvious that when we divide  $\mathbf{Q}$  into three parts, one of which is to be blocked, another to be freed while the third left elastic, a simple combination of the above two processes is immediately applicable.

## REFERENCES

1. CHARETTE, J. and de HEMPTINNE, M. *Bull. Acad. roy. de Belgique Sc.* **38**, 934, 1952.
- 1bis de HEMPTINNE, M. and VELGHE, C. *Bull. Acad. roy. de Belgique Sc.* **30**, 75, 1944.
2. de HEMPTINNE, M. VELGHE, C. and VAN RIET, R. *Bull. Acad. roy. de Belgique Sc.* **30**, 40, 1944.
3. MANNEBACK, C. and RAHMAN, A. *Ann. Soc. scient. de Bruxelles (I)*, **67**, 28, 1953.
4. CHARETTE, J. and MANNEBACK, C. *Ann. Soc. Scient. de Bruxelles (I)*, **66**, 178, 1952.
5. DARLING, B. T. and DENNISON, D. M. *Phys. Rev.* **57**, 128, 1940.
6. KARLE, I. I. and KARLE, J. *Jour. chem. phys.* **20**, 63, (1952).
7. KARLE, I. I. and KARLE, J. *Journ. chem. phys.* **18**, 963, 1950.
8. DECIUS, J. C. and WILSON, E. B. *Journ. chem. phys.*, **19**, 1409, 1951.
9. DUMOND, J. W. M. and COHEN, E. R. *Rev. mod. phys.*, **20**, 82, 1948.
10. JACQMAIN, A. Thèse Licence (1944), Université de Louvain.
11. VANDER JEUGHT, J. Thèse Licence (1945), Université de Louvain.
12. WILSON, E. B. *Journ. Chem. Phys.*, **7**, 1047, 1939; **9**, 76, 1941.



## Revue des Questions Scientifiques

Cette revue, fondée en 1877 par la Société scientifique de Bruxelles, se compose actuellement de cinq séries : la première série comprend 30 volumes (1877-1891); la deuxième, 20 volumes (1892-1901); la troisième, 30 volumes (1902-1921); la quatrième, 30 vol. (1922-1936). La livraison de janvier 1937 inaugura la cinquième série.

La revue fut interrompue par la guerre, après la deuxième fascicule, avril 1940, du tome 117 de la collection. Ce tome fut achevé par les fascicules de février et juillet 1946.

Depuis 1947, paraît chaque année un volume, en quatre fascicules d'environ 160 pages chacun, 20 janvier, 20 avril, 20 juillet, 20 octobre.

Depuis 1947 la Revue est aussi l'organe de l'UNION CATHOLIQUE DES SCIENTIFIQUES FRANÇAIS.

*Administration et Rédaction : 11, rue des Récollets, Louvain (Belgique).*

### PRIX D'ABONNEMENT :

Belgique, Congo belge et Grand-Duché de Luxembourg	200 francs belges
abonnement de soutien .....	500 francs
abonnement d'honneur .....	1000 francs
France et Union française (s'adresser à la librairie Masson, 120, boulevard St Germain, Paris 6 <sup>e</sup> ) .....	1400 francs franç.
Autres pays (s'adresser au Secrétariat, à Louvain).....	280 francs belges.



# PUBLICATIONS DE LA SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE

## EXTRAIT DU CATALOGUE

### ANNALES DE LA SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE DE BRUXELLES

t. I à XLVI, 1875 à 1926. Chaque vol. in-8° de 400 à 600 pages fr. 150,00

### TABLES ANALYTIQUES DES ANNALES,

t. I à XXV (1875 à 1901) . . . . . fr. 20,00  
t. XXVI à XLVI (1902 à 1926) . . . . . fr. 40,00

### ANNALES DE LA SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE DE BRUXELLES,

Série A (sc. mathématiques), t. XLVII à t. LVI (1927 à 1936) fr. 70,00  
Série B (sc. physiques et naturelles) " fr. 70,00  
Série C (sc. médicales) (1927 et 1928) fr. 100,00 — (1929 à 1933) fr. 40,00  
(1931 à 1936) fr. 20,00  
Série D (sc. économ. et techniques) (1927 à 1929) fr. 20,00 — (1930) fr. 60,00  
(1931 à 1936) fr. 100,00  
Série I (sc. mathématiques et physiques), tt. LVII à LXVI (1937 à 1952) fr. 70,00  
Série II (sc. naturelles et médicales), tt. LVII à LX (1937 à 1940, 46) fr. 70,00  
Série III (sc. économiques), tt. LVII à LX (1937 à 1940, 46) fr. 100,00

### REVUE DES QUESTIONS SCIENTIFIQUES,

t. I à XCII (1877 à 1927). Les deux volumes annuels . . . . . fr. 200,00  
Le fascicule trimestriel . . . . . fr. 60,00  
t. XCIII à CXVI (1928 à 1939). Les deux volumes annuels. . . . . fr. 200,00  
Le fascicule . . . . . fr. 40,00  
t. CXVII (1940 et 1946), tt. CXVIII à CXXIII (1947 à 1952) Le volume fr. 200,00  
Le fascicule . . . . . fr. 60,00

### TABLES ANALYTIQUES DE LA REVUE.

t. I à L (1877 à 1901) . . . . . fr. 20,00  
t. LI à LXXX (1902 à 1921) . . . . . fr. 20,00  
t. LXXXI à CX (1922 à 1936) . . . . . fr. 30,00

### MONOGRAPHIES DE SCIENCES NATURELLES

- I. — B. Tougarinoff. Les réactions organiques dans l'analyse qualitative minérale (cations). — Un vol. in-8° de 107 pages (1930) : en Belgique, fr. 24,00 ; autres pays, 30,00 fr.
- II. — V. Schaffers. Le paratonnerre et ses progrès récents. Un vol. in-8° de 90 pages (1931) : en Belgique, fr. 24,00 ; autres pays fr. 30,00.
- IV. — F. Kalsin et E. de Pierpont. — Hydrogéologie des Calcaires de la Belgique. Un vol. in 8° de 111 pages, avec 35 fig. et un plan hors texte (1939) : en Belgique, fr. 24,00 ; autres pays, fr. 30,00. (épuisé)

### MONOGRAPHIES MEDICALES

- I. — M. Schillings. Le rein en fer à cheval. Un vol. in-8° de 104 pages, avec 8 planches hors-texte (1928) : en Belgique, fr. 70,00 ; autres pays, fr. 90,00.
- III. — P. Van Gehuchten. La pathologie du système pallido-strié. Un vol. in-8° de 52 pages, avec 8 planches hors-texte (1930) : en Belgique, fr. 24,00 ; autres pays, fr. 30,00.

### MONOGRAPHIES DES SCIENCES ECONOMIQUES

- I. — A. Henry. La structure technique de l'agriculture belge et ses particularités en Wallonie et en Flandre. Un vol. de 66 pages . . . . . fr. 20,00
- II. — A. Henry. Les variations régionales de l'Agriculture en Belgique. Un vol. de 50 pages . . . . . fr. 10,00
- III. — A. Delpérée. La réglementation conventionnelle des conditions de travail en Belgique. Un vol. de 200 pages . . . . . fr. 60,00